



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

JÔNATHAS RAFAEL DE JESUS

Exchange Bias e Magnetização Reversa: um estudo
em compostos do tipo TRCrO_3 (TR = Nd, Dy, Pr)

São Cristóvão

2019

JÔNATHAS RAFAEL DE JESUS

Exchange Bias e Magnetização Reversa: um estudo
em compostos do tipo TRCrO_3 (TR = Nd, Dy, Pr)

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade Federal
de Sergipe como requisito parcial para obtenção do
título de Doutor em Física

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses

São Cristóvão

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

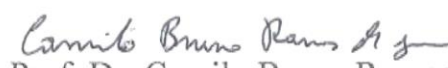
***“Exchange Bias e Magnetização Reversa: um
estudo em compostos do tipo TRCrO_3 ($\text{TR} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Pr}$)”***

por


Jônathas Rafael de Jesus

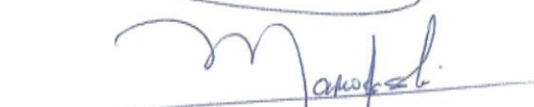
Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e cinco de fevereiro do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. Flávio Garcia
(CBPF)


Prof. Dr. José Marcos Sasaki
(DF-UFC)

Dedico esse trabalho:
A minha esposa Aline
A minha mãe Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder mais uma graça. Obrigado Senhor por me dar aquilo que não mereço. Em tudo o Senhor é bondoso e misericordioso em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses, pelas ideias, discussões, encorajamento e confiança em mais de dez anos de trabalho. Sou muito grato por ter a oportunidade de trabalhar com um profissional extremamente dedicado e preocupado com a aprendizagem e formação de seus alunos. Sem dúvida, seus conselhos servirão de aprendizado e farão parte da minha caminhada profissional.

Ao Prof. Dr. Flávio Garcia que, mesmo sem me conhecer, abriu as portas do CBPF para que eu pudesse usufruir da estrutura daquela instituição. Não obstante a isso, ainda me auxiliou de uma forma muito paciente na construção de todo o trabalho da tese por meio de discussões e acompanhamento de viagens para executar medidas no LNLS. Posso afirmar, sem sombra de dúvidas, que sua contribuição foi extremamente valiosa.

Ao Prof. Dr. Gerivaldo Duque que sempre deu excelentes sugestões, demonstrando interesse e preocupação com o andamento do meu trabalho. Além disso, propiciou muitos momentos de conversa e risadas no laboratório, sem deixar de cobrar empenho necessário no trabalho.

Aos demais membros banca pela disponibilidade em ler e avaliar o meu trabalho, trazendo contribuições que o enriqueceram.

A minha esposa Aline, que em mais de dez anos de companheirismo sempre esteve ao meu lado em todas as decisões e momentos de dificuldades. A partir de agora teremos novos desafios, mas sei que sua forma especial de me tratar e me apoiar sempre me farão seguir o caminho sem esmorecer. Te amo Aline.

A minha mãe, Maria, que sem dúvida foi o maior exemplo que tive de superação a adversidades. Todo seu esforço me propiciou mais essa conquista. Te amo mãe!

A minha tia e meu padrinho, Lourdes e Ademir, por sempre acreditarem em mim e também por me apoiarem em todas as decisões, exibindo total confiança em minhas escolhas.

Ao meu sogro e minha sogra, Ademir e Maria José, que sempre me incentivaram e apoiaram nessa difícil jornada.

A minha cunhada Caroline, que sempre acreditou que eu seria capaz de conseguir meus objetivos.

Ao meu cunhado Allan que sente muito orgulho por eu ser um cientista.

Aos meus irmãos em Cristo que fazem parte de IPB Itabaiana, por sempre me apoiarem. Em especial Pablo, Dany, Adeilson, Nayara, Lissandra e Lucas.

Ao pastor Josivaldo que sempre me ensinou muito na minha caminhada cristã.

Aos membros do GPMAT: Samuel, Cristiane, Ana Carla, Renata (Rafaela), Ramoniele, Flávio Alves, Edielma e Erilaine.

A todos os profissionais do campus do Sertão que sempre demonstraram confiança no meu trabalho. Em especial gostaria de agradecer aos professores do NECATS que me ajudaram a conciliar minhas atividades de doutorado com o trabalho desenvolvido no campus. Essa experiência e convivência num ambiente fantástico significou muito para meu desenvolvimento profissional.

Aos meus familiares que conheci ao longo do meu doutorado. Em especial minhas duas irmãs Darliany e Darlene, que foram altamente receptivas e demonstraram apoio, confiança e orgulho pelo meu desempenho acadêmico.

A UFS pelo apoio no desenvolvimento desse trabalho.

Ao CBPF pela infraestrutura disponibilizada.

Ao CNPEM e ao pessoal das linhas PGM, DXAS e XDS, pertencentes ao LNLS, por todo empenho na execução das medidas.

A FAPITEC pelo apoio financeiro.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Descobri que há uma harmonia maravilhosa nas verdades complementares da fé e da ciência. O Deus da Bíblia é também o Deus do genoma. Deus pode ser encontrado na catedral e no laboratório. Investigando a criação incrível e majestosa de Deus, a ciência pode na verdade ser uma forma de louvor”. Francis Collins

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas de ortocromitas do tipo TRCrO_3 ($\text{TR} = \text{Dy}, \text{Nd}$ e Pr) obtidas pelo método químico de co-precipitação. As amostras foram analisadas estruturalmente por Difração de Raios X (DRX) com a aplicação do Refinamento Rietveld. Medidas de magnetização em função do campo (M vs H) e da temperatura (M vs T), e dicroísmo circular magnético (XMCD) foram realizadas para o entendimento das propriedades magnéticas observadas nos compostos. As análises de DRX mostraram que para ambos os sistemas estudados a simetria é ortorrômbica, porém o grupo espacial apresentado é $Pbnm$ para o sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $Pnma$ para as amostras $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0,01 \leq x \leq 1$). Ambos sistemas apresentaram mudanças nos parâmetros de rede em função da quantidade de Nd^{3+} , bem como exibiram um comportamento predominantemente antiferromagnético. No caso específico da amostra $\text{Nd}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{CrO}_3$ foi observada uma magnetização negativa que aumenta de magnitude com o aumento do campo magnético aplicado durante o resfriamento na medida *Field-Cooled Cooling* (FCC). Os ajustes das curvas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ demonstram que a intensidade de interação antissimétrica aumenta sua relevância com o aumento de Dy^{3+} . Nas medidas de M vs H realizadas em $T = 100$ K para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ foi observada uma componente ferromagnética fraca indicada pela presença de histerese em regiões de baixo campo. Esses resultados ainda revelaram que, para amostras com $x < 0,3$, o campo coercivo em função da temperatura apresenta dois máximos, cujas larguras dos picos não coincidem com dados presentes na literatura. Além disso, essas medidas também mostraram a presença de Exchange Bias (EB), que pode estar diretamente relacionada com as intensidades de interações antissimétrica. Investigações mais detalhadas realizadas na amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$ mostram também a presença de EB positivo abaixo de $T = 5$ K confirmado em curvas de M vs H realizadas em $T = 3$ K usando diversos campos de resfriamento. Essa temperatura coincide com o cruzamento das curvas ZFC-FC que pode estar associado ao ordenamento do Nd^{3+} . Ademais, medidas de XMCD realizada nas bordas $L_{2,3}$ do Cr em $T = 30$ K com um campo magnético de 4 T, sugerem a presença do AFM *canted*.

Palavras-chave: Exchange Bias. Magnetização Reversa. Ortocromitas. Antiferromagnetismo *Canted*.

ABSTRACT

In this work, the structural and magnetic properties of TRCrO_3 ($\text{TR} = \text{Dy, Nd and Pr}$) orthochromites obtained by the chemical co-precipitation method were studied. The structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and analyzed by Rietveld refinement. Magnetization measurements as a function of field (M vs H) and temperature (M vs T) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) were performed to understand the magnetic properties of the compounds. The XRD analyzes show that both studied systems present orthorhombic symmetry: space group is $Pbnm$ for the $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) system and $Pnma$ for the $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 1$) samples. Both systems presented changes in the cell parameters as a function of the amount of Nd^{3+} , and the magnetic order is a predominantly antiferromagnetic. In the particular of case, the $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ sample, it shows a negative magnetization, which increasing with the increasing of the magnetic field during the Field-Cooled Cooling (FCC) measurement. The inverse magnetic susceptibility curves as a function of temperature were fitted for of the $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ system. It demonstrates that strength of antisymmetric interaction increases with increasing of Dy^{3+} . M vs H measurements performed at $T = 100$ K for the $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ system showed the existence of a weak ferromagnetic component indicated by the presence of hysteresis at low field regions. These results also show the presence of two maximum in the coercive field as a function of temperature for samples with $x < 0.3$, whose widths of peaks are not similar to previous works. Moreover, these measurements also present the presence of Exchange Bias (EB), which should be directly related to strength of symmetric and antisymmetric interaction magnetic. A detailed investigation in the $\text{Dy}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CrO}_3$ sample also show the presence of positive EB below $T = 5$ K confirmed in M vs H curves performed in $T = 3$ K using several cooling fields. This temperature coincides with the crossing of the ZFC-FC curves that should be associated to the Nd^{3+} ordering. In addition, XMCD measurements were performed at the Cr $L_{2,3}$ edges at $T = 30$ K with magnetic field of 4 T suggests the presence of AFM canted.

Keywords: Exchange Bias. Magnetic Reversal. Orthochromites. Antiferromagnetism Canted.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Justificativa e relevância da pesquisa	1
1.2. Objetivos.....	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Propriedades Magnéticas	5
2.1.1. Diamagnetismo.....	6
2.1.2. Paramagnetismo.....	7
2.1.3. Ferromagnetismo	9
2.1.4. Antiferromagnetismo.....	11
2.1.5. Interações.....	13
2.2. Perovskitas.....	15
2.3. Exchange Bias (EB).....	17
2.3.1. Espessura das camadas FM e AFM	25
2.3.2. Orientação da camada AFM	26
2.3.3. Desordem da interface	27
2.3.4. Anisotropias.....	29
2.3.5. Temperatura de bloqueio	29
2.3.6. Efeito de treinamento.....	29
2.3.7. Acoplamento perpendicular.....	30
2.3.8. Coercividade.....	30
2.3.9. Exchange Bias positivo	31
2.4. Magnetização Reversa.....	32
2.4.1. Definição e protocolos de medida	32
2.4.2. Estrutura cristalina, tipo do cristalito e anisotropia magnética.....	33
2.4.3. Tipos de acoplamentos	34
2.4.4. Acoplamento de troca negativo entre sub-redes FM.....	34
2.4.4.1. Acoplamento de troca negativo entre sub-redes AFM <i>canted</i>	36
2.4.4.2. Acoplamento de troca negativo entre sub-redes FM/AFM- <i>canted</i> e PM.....	36
2.4.4.3. Desequilíbrio dos momentos orbitais e de <i>spin</i>	38
2.4.4.4. Acoplamento de troca nas interfaces entre fases FM e AFM.....	38

2.4.4.5. Magnetização negativa em outras situações	39
2.5. Estado da arte.....	40
2.5.1. Composto NdCrO_3	40
2.5.1.1. Dopagens no sítio A	41
2.5.1.2. Dopagens no sítio B.....	41
2.5.1.3. Dopagens simultâneas nos sítios A e B	43
2.5.2. Composto DyCrO_3	43
2.5.2.1. Dopagens no sítio A	43
2.5.2.2. Dopagens no sítio B.....	44
2.5.3. Composto PrCrO_3	44
2.5.3.1. Dopagens no sítio A	44
2.5.3.2. Dopagens no sítio B.....	45
2.5.3.3. Dopagens simultâneas nos sítios A e B	45
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS	46
3.1 Preparação das amostras	46
3.2. Difração de Raios X	47
3.2.1. Fundamentos de Difração de Raios X	47
3.2.2. Refinamento Rietveld	50
3.3. Caracterização Magnética.....	52
3.3.1. Magnetômetro SQUID	53
3.3.2. <i>Physical Property Measurement System</i> (PPMS)	53
3.3.3. Uso do SQUID e PPMS em baixos campos magnéticos.....	53
3.4. Dicroísmo Circular Magnético (XMCD)	55
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Amostras de $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$	57
4.2. Amostras de $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$	80
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	89
CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVAS.....	91
REFERÊNCIAS	92
Apêndice A – Resultados parciais para o sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($x \leq 0,9$)	113

Apêndice B – Medidas de DRX realizadas na amostra $\text{Dy}_{0,05}\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ com diferentes temperaturas de calcinação	118
Apêndice C – Trabalhos Realizados durante o período de doutorado	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Medida realizada em um material diamagnético que evidencia a susceptibilidade negativa e a dependência da magnetização com H . Adaptado da ref. [37].	6
Figura 2.2: Comparativo dos momentos magnéticos (setas) de um material paramagnético na (a) ausência de H e (b) sob a ação de H [38].	7
Figura 2.3: Medida do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um material paramagnético sem interação (Lei de Curie) entre seus momentos atômicos e com interação (Lei de Curie-Weiss) [39].	8
Figura 2.4: Esquema representando as etapas do processo de magnetização de um ferromagneto. (a) Na ausência de H , a soma das magnetizações dos domínios resulta em zero. (b) Ao submeter o ferromagneto a ação de H , os domínios que possuem as direções mais próximas ao campo movimentam suas paredes de modo a expandir-se. Em (c) e (d) aumentos consecutivos na intensidade de H resultam em rotações gradativas dos momentos magnéticos em seus respectivos domínios. Adaptado da ref. [41].	10
Figura 2.5: Curva de histerese de um material ferromagnético destacando o comportamento dos domínios magnéticos, bem como os pontos onde é possível identificar a M_R e o H_C . A curva virgem consiste na descrição do comportamento da magnetização do material a partir de seu estado desmagnetizado sob a aplicação de um campo magnético externo. Adaptado da ref. [35].	11
Figura 2.6: Curva de susceptibilidade em função da temperatura para um material AFM. Adaptado da ref. [40].	12
Figura 2.7: Organização dos momentos magnéticos das sub-redes A e B de um material antiferromagnético abaixo da T_N [40].	13
Figura 2.8: Material AFM com simetria cúbica e os possíveis arranjos entre os momentos magnéticos que resultam em uma magnetização igual a zero. Adaptado da ref. [43].	13
Figura 2.9: Estrutura de uma perovskita ideal com (a) um centro de inversão de simetria e (b) quebra de simetria. Adaptado da ref. [45].	15
Figura 2.10: Estrutura octaédrica de uma perovskita ideal. A simetria cúbica é representada pelas linhas tracejadas. A esfera vermelha representa o íon A^{2+} , a esfera azul representa o íon B^{4+} , enquanto as esferas verdes representam os íons de O^{2-} [48].	16

Figura 2.11: (a) Orbitais e_g e t_{2g} devido ao campo cristalino. (b) Vista superior da sobreposição dos orbitais p do oxigênio com os orbitais d dos metais de transição em uma estrutura perovskita. Adaptada da ref. [56].	17
Figura 2.12: Ilustração de como identificar os campos H_{C1} e H_{C2} numa curva de histerese qualquer [58].	18
Figura 2.13: Medidas de torque (a) e energia (b) em função do ângulo (θ) entre a magnetização e o eixo de anisotropia realizadas em discos de partículas finas de Co revestidas com CoO. Para a execução das medidas a amostra foi resfriada a partir de $T = 300$ K sob a ação de um campo magnético saturante. Adaptado da ref. [29].	19
Figura 2.14: Medidas de magnetização em função do campo realizadas na amostra de Co revestida com CoO em $T = 77$ K. A linha pontilhada mostra a medida realizada quando a mostra foi resfriada na ausência de H , enquanto a linha sólida mostra o ciclo de histerese quando a amostra resfriada sob a ação de um campo magnético saturante. Adaptado da ref. [29].	19
Figura 2.15: Ângulos envolvidos no modelo apresentado por Meiklejohn e Bean (1962) evidenciando a colinearidade dos eixos de anisotropias AFM e FM, bem como evidenciando magnetizações da camada AFM em direções opostas. Adaptado da ref. [59].	20
Figura 2.16: Ilustração das etapas de uma medida de magnetização em função do campo magnético em um material que possui EB, destacando o comportamento de seus <i>spins</i> AFM e FM. Adaptado da ref. [60].	22
Figura 2.17: Esquema do funcionamento da cabeça de gravação magnética baseada no fenômeno de EB. Na ampliação é possível observar o sensor e a referência FM e também a camada AFM responsável por fixar a magnetização de referência numa dada direção. Adaptado da ref. [61].	23
Figura 2.18: Ilustração de uma superfície compensada e não-compensada. Adaptado da ref. [62].	26
Figura 2.19: Ilustração do efeito da redução do tamanho da partícula da forma massiva para a forma nanoestruturada em suas propriedades magnéticas. Adaptado da ref. [105].	28
Figura 2.20: Medidas de M vs H em uma bicamada FeF_2/Fe realizadas em $T = 10$ K com campos de 2 e 70 kOe. Observa-se deslocamentos dos <i>loops</i> de histerese em sentidos opostos confirmando a dependência com o campo de resfriamento [135].	31
Figura 2.21: Medida que segue o protocolo FC em $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sob a ação de campos magnéticos (100 e 5000 Oe) evidenciando a T_{comp} mesmo na ausência de magnetização negativa. Adaptado da ref. [167].	35

Figura 2.22: Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto GdCrO_3 nanocristalino seguindo vários protocolos. A curva FCC exibe as duas T_{comp} . Adaptado da ref. [184].....	37
Figura 3.1: Imagem ilustrativa das etapas de preparação das amostras. O processo consiste basicamente na mistura e agitação de sais de partida em água destilada seguido da adição de uma base para o controle do pH, resultando na obtenção de um precipitado que é lavado e calcinado para a formação do material desejado [264].	47
Figura 3.2: (a) Diagrama de níveis mostrando as principais transições que ocorrem no processo de geração de raios X característico para o Cu. Os valores de energia à direita estão em unidades de eV. (b) Espectro de raios X para um alvo, onde pode-se observar o espectro contínuo e os raios X característicos.....	48
Figura 3.3: Fenômeno de difração de raios X segundo Bragg.	49
Figura 3.4: Ilustração das curvas de histerese de um material (a) ferromagnético sem a influência da remanência do magneto, apresentando o <i>loop</i> de histerese no sentido anti-horário, e de um material (b) magneticamente reversível. Em azul está a curva quando não há influência da remanência do magneto e em vermelho é mostrado o ciclo de histerese com os ramos 1 e 2 invertidos, resultado da remanência do magneto. Adaptado da nota de aplicação 1070-207 da <i>Quantum Design</i>	54
Figura 3.5: Medida de M vs H do Pd padrão em $T = 2$ K em que foi aplicado um campo magnético de resfriamento de $H = 100$ Oe. O detalhe na figura exibe o ciclo de histerese no sentido horário ocasionado pela remanência do magneto. Essa medida foi realizada no SQUID pertencente ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo localizado no CBPF.	55
Figura 3.6: (a) Medidas de XAS realizadas nas bordas $M_{4,5}$ do Tb com polarizações circulares à direita (μ^+) e à esquerda (μ^-) realizadas em $T = 5$ K com um campo magnético externo aplicado de 50 kOe. (b) Em azul, está a medida XMCD que é resultada da subtração das outras duas curvas. Adaptado da ref. [286].	56
Figura 4.1: Padrões de DRX do composto $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). O padrão calculado (Y_{CALC}) é representado pela linha vermelha, enquanto que os dados experimentais (Y_{OBS}) são representados pelo círculo preto. A linha verde é a diferença entre Y_{CALC} e Y_{OBS}	58
Figura 4.2: (a) Ampliação dos padrões de DRX para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), exibindo o pico mais intenso ($32,5 \leq \theta \leq 33,6^\circ$) referente à família de planos cristalinos $\{112\}$; (b) Parâmetros de rede extraídos por meio do refinamento Rietveld.	59

- Figura 4.3:** Gráfico de Williamsom-Hall para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado..... 61
- Figura 4.4:** Medidas de M vs T nos modos ZFC-FC com campo magnético de 1 kOe nas amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam a curva realizada no modo ZFC, enquanto os fechados à curva no modo FC. O detalhe exibe o inverso da susceptibilidade em função da temperatura das curvas FC. 63
- Figura 4.5:** Lei de Curie ajustada às curvas de susceptibilidade em função da temperatura para cada amostra do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam os dados experimentais extraídos a partir da curva FC e as linhas sólidas vermelhas representam os ajustes realizados em duas faixas de temperatura distintas. 64
- Figura 4.6:** (a) Derivada em função da temperatura de χT para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ usando as curvas FC. Os picos indicam as temperaturas de transição. (b) Valores das temperaturas de transição (T_{NI} e T_{RS}). 66
- Figura 4.7:** Dependência do inverso da suscetibilidade com a temperatura para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos quadrados abertos representam os dados experimentais, enquanto a linha sólida vermelha é o ajuste usando a lei de Curie Weiss que considera a interação DM (equação 4.1). Os ajustes foram realizados considerando as informações do Cr ($Z = 6$ e $S = 3/2$). 68
- Figura 4.8:** Medidas de M vs H com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe nas amostras com $x = 0,05, 0,3, 0,7$ e $0,9$. As medidas foram realizadas em $T = 5$ K. Os símbolos abertos azuis representam a componente ferromagnética, enquanto os símbolos vermelhos representam a componente linear de alto campo. Os detalhes em cada uma das curvas representam as medidas experimentais antes de separar as contribuições linear de alto campo e ferromagnética. 70
- Figura 4.9:** Medidas de M vs H com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe nas amostras com $x = 0,05, 0,3, 0,7$ e $0,9$. As medidas foram realizadas em $T = 5, 100$ e 230 K. Os detalhes mostram as curvas na região de campo magnético próximo de zero. 71
- Figura 4.10:** Medidas de M vs H realizadas em $T = 100$ K nos modos ZFC e FC entre -70 e 70 kOe para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$. O detalhe exibe a medida completa. 72
- Figura 4.11:** Variações do H_{EB} e H_C em função da temperatura para o sistema de amostras $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Esses valores foram obtidos a partir de diversas curvas de M vs H com campo de resfriamento de 70 kOe. 74

- Figura 4.12:** Dependência de H_{EB} e H_C com a temperatura medida com um campo de resfriamento de 70 kOe. O detalhe mostra a mudança do sinal de H_{EB} em $T = 5$ K..... 75
- Figura 4.13:** Curvas de M vs T nos modos ZFC-FC com campos magnéticos de 15 e 50 Oe para a amostra $Dy_{0,2}Nd_{0,8}CrO_3$. O detalhe superior mostra o cruzamento das curvas em $T = 5$ K, enquanto o inferior exibe a derivada da curva FC..... 76
- Figura 4.14:** Variação de H_{EB} em função do campo de resfriamento em $T = 3$ e 100 K (detalhe inferior) para a amostra $Dy_{0,2}Nd_{0,8}CrO_3$. O detalhe superior evidencia o EB positivo para uma curva selecionada..... 77
- Figura 4.15:** Espectros de XANES e XMCD realizados nas bordas $L_{2,3}$ do Cr e $M_{4,5}$ do Nd para a amostra de $Dy_{0,2}Nd_{0,8}CrO_3$ com um campo aplicado de 4 T e em diversas temperaturas. ... 79
- Figura 4.16:** Medidas de DRX, experimentais (Y_{OBS}) e calculados (Y_{CALC}) para o sistema $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$ obtidos em temperatura ambiente. A linha sólida verde representa a diferença entre o Y_{OBS} e o Y_{CALC} . As barras verticais representam o padrão de DRX extraído da literatura e usado no refinamento Rietveld (ICSD 28488) [299]..... 81
- Figura 4.17:** Gráfico de Williamsom-Hall para as amostras do sistema $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado. A equação em cada um dos gráficos representa a equação da reta que descreve os ajustes. 83
- Figura 4.18:** Medidas de M vs T nos modos ZFC e FCC para a amostra com $x = 0,5$ do sistema $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$ com valores de campos magnéticos que variam de 100 a 1000 Oe. Os detalhes ilustram na parte, inferior as T_N 's do composto $PrCrO_3$ e superior as T_{comp} para cada uma das amostras. 84
- Figura 4.19:** Medidas de M vs T no modo FCC na amostra $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$. A linha sólida vermelha representa o ajuste usando a equação 4.4 que considera a contribuição paramagnética dos íons terras-raras acoplados antiparalelamente aos íons do Cr^{3+} devido ao campo interno negativo. 86
- Figura 4.20:** Ilustração das etapas do processo de magnetização e competição das sub-redes dos íons terras-raras (TR) e Cr^{3+} sob a ação de um campo magnético constante durante a variação de temperatura onde foi empregado o protocolo FCC. A seta verde representa o campo magnético externo, a seta vermelha corresponde à componente ferromagnética devido ao AFM *canted* do Cr^{3+} que é o resultado da soma das setas pretas pontilhadas, a seta azul representa a resultante da magnetização dos íons terras-raras e a seta sólida em preto representa o campo interno. A seta horizontal preta representa o sentido da variação de temperatura. 87

- Figura A.1:** Padrões de DRX, experimentais (Y_{OBS}), calculados (Y_{CALC}) para o sistema $Dy_xPr_{1-x}CrO_3$ obtidos em temperatura ambiente. A linha sólida verde representa a diferença entre o Y_{OBS} e o Y_{CALC} . As barras verticais representam o padrão de DRX extraído da literatura e usado no refinamento Rietveld (ICSD 28248) [299]. 114
- Figura A.2:** Gráfico de Williamsom-Hall para as amostras do sistema $Dy_xPr_{1-x}CrO_3$. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado. 116
- Figura A.3:** Curvas de M_v vs T nos modos ZFC-FC para a amostra com $x = 0,5$ para diferentes valores de campos aplicados. O detalhe mostra as curvas do inverso da susceptibilidade e seus respectivos ajustes lineares na região paramagnética. 117
- Figura B.1:** Padrões de DRX experimentais e calculados para a amostra $Dy_{0,05}Nd_{0,95}CrO_3$ calcinadas em temperaturas que variam de 700 a 1000 °C com incremento de 100 °C. 118
- Figura B.2:** Gráfico de Williamsom-Hall para as amostras de $Dy_{0,05}Pr_{0,95}CrO_3$ calcinadas em diferentes temperaturas. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado. 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Modelos desenvolvidos para explicar o EB no decorrer dos anos. Adaptado de [62].	24
Tabela 4.1: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para o sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$	60
Tabela 4.2: Tamanhos e microdeformação extraídos com as equações de Scherrer e Williamson-Hall para as amostras do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).	62
Tabela 4.3: C_{TR} , C_{MT} e C extraídos a partir da lei de Curie aplicada às curvas de susceptibilidade em função da temperatura para as amostras do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$	65
Tabela 4.4: Parâmetros auferidos dos ajustes usando as equações 2.3 e 4.1 para a série de amostras de $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$	69
Tabela 4.5: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para o sistema $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$	82
Tabela 4.6: Estimativa dos tamanhos médios e microdeformação das partículas para o sistema $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$, extraídos com o uso das equações de Scherrer e Williamson-Hall.....	83
Tabela 4.7: Informações extraídas, usando a equação 4.4, das medidas de $MvsT$ no modo FCC para a amostra $Nd_{0,5}Pr_{0,5}CrO_3$ sob a ação de campos magnéticos externos de 100, 300, 500 e 1000 Oe.....	86
Tabela A.1: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para o sistema $Dy_xPr_{1-x}CrO_3$	115
Tabela A.2: Tamanho médio das partículas e microdeformação para as amostras do sistema $Dy_xPr_{1-x}CrO_3$ estimados usando as equações de Scherrer e Williamson-Hall.	116
Tabela B.1: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para a amostra $Dy_{0,05}Pr_{0,95}CrO_3$, calcinadas em diferentes temperaturas por seis horas.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[CaTiO ₃]	Estrutura perovskita
AFM	Antiferromagnetismo
Bit	<i>Binary digit</i>
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CMR	Magnetorresistência Colossal
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DM	Dzyaloshinsky-Moriya
DRX	Difração de Raios X
EB	Exchange Bias
FC	<i>Field-Cooling</i>
FCC	<i>Field-Cooled Cooling</i>
FCW	<i>Field-Cooling Warming</i>
FM	Ferromagnetismo
GMR	Magnetorresistência Gigante
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MPMS	<i>Magnetic Property Measurement System</i>
MR	Magnetização Reversa
MRAM	<i>Magnetic Random Access Memory</i>
<i>MvsH</i>	Medida de magnetização em função do campo magnético
<i>MvsT</i>	Medida de magnetização em função da temperatura
PM	Paramagnetismo
PPMS [®]	<i>Physical Property Measurement System</i>
Prof.	Professor
r.p.m	Rotações por minuto
Ref.	Referência
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
TR	Terra-rara
Un. Arb.	Unidade Arbitrária

WF	Ferromagnetismo fraco
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
XMCD	<i>X-ray magnetic circular dichroism</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>
ZEB	<i>Zero-Field-Cooled Exchange Bias</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
C	Constante de Curie
C_{TR}	Constante de Curie associada aos íons terras-raras
C_{MT}	Constante de Curie associada aos metais de transição
d	Subnível de energia de um elemento químico
d	Distância interplanar
D	Intensidade da interação simétrica
\mathcal{D}	Diâmetro da partícula
$f.u.$	Fórmula unitária
H	Campo magnético externo
H_C	Campo coercivo
H_{C1}	Campo coercivo do lado esquerdo da curva de histerese
H_{C2}	Campo coercivo do lado direito da curva de histerese
H_{EB}	Campo de Exchange bias
H_I	Campo magnético interno
H_M	Campo molecular
J	Momento angular total
J_e	Intensidade da interação antissimétrica
M	Magnetização
M_R	Magnetização remanente
M_S	Magnetização de saturação
μ_B	Magnéton de Bohr
k	Quilo (10^3)
k_B	Constante de Boltzmann
K	Kelvin
S	Qualidade do ajuste
\mathbb{S}	<i>Spin</i>
t	Fator de tolerância de Goldshimidt
t	Espessura da camada não magnética

T	Temperatura
T_B	Temperatura de bloqueio
T_C	Temperatura de Curie
T_{comp}	Temperatura de compensação
T_N	Temperatura de Néel
T_{N1}	Temperatura de Néel associada ao íon metal de transição
T_{N2}	Temperatura de Néel associada ao íon terra-rara
T_{RS}	Temperatura de reorientação de <i>spin</i>
Z	Número de coordenação
γ	Coefficiente do campo molecular
ε	Microdeformação
θ	Ângulo
Θ	Constante com dimensão de temperatura
λ	Comprimento de onda
μ	Coefficiente de atenuação
χ	Susceptibilidade magnética
ω	Frequência típica

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

A evolução da ciência e tecnologia, dentre outras coisas, passa por descobertas e entendimentos de fenômenos físicos de novos materiais que podem estar ligados ao nosso cotidiano ou não. A busca por compostos cada vez mais versáteis e eficientes tem crescido, principalmente pelas aplicações voltadas a resolução de problemas outrora insolúveis, bem como para facilitar a execução de diversas tarefas. Nesse vasto campo, desde a Segunda Guerra Mundial, materiais cerâmicos com estrutura perovskita ($[\text{CaTiO}_3]$) têm se mostrado altamente promissores para diferentes tipos de aplicações [1].

A primeira grande descoberta para a estrutura perovskita foi a sua potencial aplicação no desenvolvimento de capacitores. Isso devido a sua constante dielétrica ser cerca de oito vezes maior quando comparada a constante dielétrica do principal composto usado na época [1]. Pesquisadores, empenhados em entender a origem desse comportamento, mostraram que essa alta constante dielétrica estava diretamente relacionada à presença da ferroeletricidade [2,3]. Pesquisas posteriores indicaram que esses materiais também poderiam ser manipulados e usados em outras aplicações [4–6]. Isso porque pequenas mudanças na sua composição e/ou estrutura poderiam otimizar suas propriedades físicas, bem como levar a novos fenômenos, a exemplo da supercondutividade [7–9].

Uma sequência de estudos voltados as propriedades elétricas das perovskitas contribuíram significativamente para a compreensão dos fundamentos da ferroeletricidade, mas muito além disso, permitiram também a observação simultânea do ferromagnetismo e ferroeletricidade caracterizando a multifuncionalidade desses materiais, chamados de multiferróicos [10]. É importante salientar que os multiferróicos são um caso particular de compostos que podem apresentar polarização magnética e elétrica simultaneamente, uma compreensão mais detalhada pode ser obtida na ref. [11]. A multifuncionalidade desses materiais aumentou o número de aplicações resultando em diversos estudos voltados a compreensão das suas origens e desdobramentos [10]. Essas pesquisas demonstraram, por exemplo, que a ferroeletricidade fraca pode estar associada ao ordenamento magnético e vice-versa. Entretanto, em casos raros, materiais com fase única podem exibir essas propriedades de forma totalmente independentes [11].

Uma ramificação dos estudos de materiais com estrutura perovskita que continua a relacionar as propriedades magnéticas com as elétricas pode ser encontrada na magnetorresistência. Materiais com essa propriedade alteram sua resistência elétrica quando submetidos à ação de um campo magnético externo, pois a modificação no arranjo dos momentos magnéticos causa mudança na mobilidade dos elétrons. Os efeitos magnetorresistivos podem ser subdivididos em algumas categorias, dentre elas podemos destacar a magnetorresistência gigante (GMR) e a magnetorresistência colossal (CMR). A primeira foi descoberta em nanoestruturas magnéticas com configurações de filmes finos em que camadas magnéticas e não magnéticas são empilhadas alternadamente [12]. Esse tipo de configuração proporciona uma magnetorresistência muito superior quando comparada à de suas camadas individuais. Já a segunda possui uma mudança da resistência elétrica na presença de um campo magnético externo que chega a diversas ordens de grandeza, podendo até caracterizar uma transição condutor-isolante. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por Jin *et al.* (1994) em filmes finos de $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ e impulsionou diversos estudos posteriores acerca desse tema em perovskitas [13]. Outra linha de aplicação e estudos em que as perovskitas têm recebido grande destaque é na fabricação de células solares que atuam convertendo energia luminosa em elétrica [14–20].

Apesar das diversas possibilidades de aplicação tecnológica que envolve as perovskitas que apresentam a magnetorresistência gigante e colossal, a presença de propriedades magnéticas estimularam outros estudos que, ao modificar sua composição e/ou estrutura, provocaram diferentes fenômenos magnéticos, a exemplo do *exchange bias* (EB) e a magnetização reversa (MR) [21–27]. Materiais que apresentam EB são fortes candidatos a aplicação em dispositivos envolvidos no processo de gravação e leitura de dados magnéticos, a exemplo de *magnetic random access memories* (MRAMs) [28]. Isso porque a origem desse fenômeno é atribuída, de forma geral, a interação que ocorre na interface entre duas camadas magnéticas (ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM) ou ferrimagnética e AFM). Assim sendo, a camada AFM “aprisiona” os momentos magnéticos da outra camada dando origem a uma anisotropia unidirecional [29]. De forma semelhante, materiais que apresentam MR também podem ser aplicados a dispositivos de gravação magnética pois podem permitir dois estados estáveis de magnetização (positivo e negativo) [30]. Em perovskitas com única fase estrutural, os mecanismos que envolvem a explicação da origem da MR e EB são bem aceitos pela comunidade científica. Mesmo assim, diversos trabalhos têm manipulado esses materiais de modo a investigar detalhes que ainda não foram explorados e/ou não possuem uma

interpretação satisfatória. A título de exemplo, a fundamentação teórica e resultados experimentais existentes para explicar o EB em sistemas de única fase têm encontrado alguns percalços para esclarecer casos mais específicos, como é mostrado por McDannald *et al.* (2016) que estudaram o EB negativo presente em $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ [31]. Eles observaram que as sub-redes desse material são interpenetrantes e os modelos de Meiklejohn e Bean (1962) e Mauri *et al.* (1987), por exemplo, não são adequados para explicar o EB pois exigem uma distinção espacial entre as partes FM e AFM. Além disso, esses modelos exigem que a T_C do FM seja maior que a T_N do AFM, permitindo que a fase FM influencie o ordenamento AFM durante o resfriamento com campo magnético aplicado abaixo da T_N [32,33]. Entretanto, foi observado que no $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ o EB ocorre em uma faixa de temperatura em que apenas a sub-rede do Cr^{3+} está ordenada. Outros modelos, a exemplo do estado de domínio também não conseguem explicar por completo o EB nesse sistema pois ainda necessitaria esclarecer, por exemplo, por que o EB pode ser observado em NdCrO_3 e não em DyCrO_3 , e ainda o porquê do EB só ser observado quando somente a sub-rede do Cr^{3+} está ordenada [34].

Pensando em preencher algumas dessas lacunas e explorar as propriedades magnéticas desse e de outros compostos da mesma família, foi realizado um estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas da série de compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtidos pelo método de co-precipitação. A caracterização estrutural foi realizada por meio de medidas de difração de raios X (DRX) e suas análises foram feitas usando o método de refinamento Rietveld. A caracterização magnética foi feita utilizando medidas de magnetização em função do campo aplicado (M vs H) e magnetização em função da temperatura (M vs T) nos modos *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC). Adicionalmente, foram realizadas medidas de dicroísmo circular magnético (XMCD) em $T = 30$ e 250 K nas bordas $L_{2,3}$ do Cr e $M_{4,5}$ do Nd para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$. Para essa última, por se tratar de uma técnica altamente seletiva foi possível determinar qualitativamente a contribuição magnética desse elemento.

1.2. OBJETIVOS

De modo geral, o objetivo do trabalho é estudar a influência da mudança dos íons terras-raras (TR) nas propriedades estruturais e magnéticas de ortocromitas do tipo TRCrO_3 (TR=Dy, Nd e Cr). De forma mais específica podemos subdividir os objetivos em:

- Obter a série de compostos $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) com fase estrutural única usando o método de co-precipitação;
- Extrair informações estruturais a partir das medidas de DRX e análise de refinamento Rietveld;
- Constatar as mudanças causadas pelas diferentes dopagens na cela unitária e relacionar as mudanças nas propriedades estruturais com as alterações observadas nas propriedades magnética;
- Estudar a influência das dopagens nas temperaturas de transição dos compostos;
- Verificar a propriedade magnética predominante e determinar, de forma semiquantitativa, quais são as intensidades das interações simétrica e antissimétrica;
- Averiguar a existência da MR e do EB nos referidos compostos;
- Examinar a influência do campo magnético na intensidade da magnetização reversa para as amostras que a contém;
- Estudar a influência das concentrações das terras-raras na intensidade do EB e sua dependência com a temperatura e campo magnético de resfriamento;

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo é voltado a introduzir os principais conceitos, propriedades e fenômenos físicos apresentados nos resultados desse trabalho. Inicialmente faremos uma breve revisão das principais propriedades magnéticas presentes nos materiais e logo em seguida será realizada uma explanação sobre as perovskitas. Posteriormente o EB e a MR serão detalhados por meio de exemplos que constam na literatura, esclarecendo os principais modelos e suas características. Por fim, será realizada uma revisão acerca dos materiais trabalhados nessa tese para situar as principais contribuições científicas nela abordadas.

2.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A atração/repulsão de objetos por meio da interação magnética despertou a curiosidade de vários estudiosos ao longo de dois milênios. Nas últimas décadas, a aplicação de materiais que usam essa interação como base para as suas funcionalidades foi extensivamente ampliada, e com essa expansão, as caracterizações, manipulações e entendimento de suas propriedades magnéticas tornaram-se alvo de grande interesse científico [35].

Antes de adentrarmos nas definições das propriedades magnéticas, deve-se compreender os conceitos mais básicos que estão presentes nesse campo de estudo. A susceptibilidade magnética (χ), por exemplo, é uma propriedade intrínseca aos materiais magnéticos e relaciona-se com a variação da magnetização (M) com relação campo magnético externo (H) segundo a equação 2.1.

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (2.1)$$

Então, a χ pode ser usada para definir o comportamento dos materiais diante da aplicação de um campo magnético externo, bem como classificá-los adequadamente entre as propriedades magnéticas existentes (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, etc.) que serão tratadas logo em seguida.

2.1.1. DIAMAGNETISMO

Substâncias diamagnéticas, apresentam momento magnético nulo. Isso porque em cada órbita dois elétrons emparelhados circulam em direções opostas e seus momentos de dipolo magnético se cancelam. Entretanto, na presença de um campo magnético externo um material diamagnético possui magnetização negativa. A origem dessa magnetização negativa pode ser descrita usando a teoria clássica de Paul Langevin [36]. Na abordagem dessa teoria, a presença de um campo magnético externo torna o emparelhamento desbalanceado e, de acordo com a lei de Lenz, haverá uma mudança na velocidade dos elétrons induzindo uma corrente de modo a evitar qualquer mudança no campo magnético produzido pelo átomo. Assim, o momento de dipolo magnético proveniente das correntes induzidas opõe-se ao campo aplicado, tornando o momento magnético total diferente de zero. A variação da magnitude do movimento do elétron pode ser obtida através da frequência de Larmor ($\Delta\omega$) usando a equação (2.2).

$$\Delta\omega = \pm \frac{eH}{2m} \quad (2.2)$$

onde e é a carga do elétron, H é o campo magnético externo e m é a massa do elétron. Uma comparação realizada entre a frequência típica (ω) do elétron e sua variação causada pela aplicação do campo magnético revelam um efeito relativamente fraco. Logo, apesar de acontecer em todos os materiais, a magnitude desse efeito é tão baixa que apenas é observado em átomos com momento magnético nulo. Como resultado, é verificada uma pequena χ negativa com M diminuindo com o aumento de H como ilustra a Figura 2.1 [37]. Esse tipo de susceptibilidade é característica de materiais diamagnéticos em que efeitos da temperatura podem ser desprezados [35].

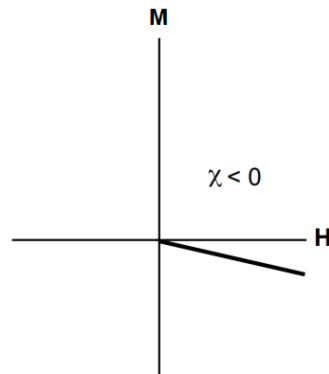


Figura 2.1: Medida realizada em um material diamagnético que evidencia a susceptibilidade negativa e a dependência da magnetização com H . Adaptado da ref. [37].

2.1.2. PARAMAGNETISMO

O paramagnetismo é exibido quando o átomo possui elétrons desemparelhados e, na presença de um campo magnético externo, produz seu próprio campo magnético que é resultante do alinhamento dos dipolos magnéticos. Distinto do diamagnetismo, no paramagnetismo os momentos magnéticos atômicos existem mesmo na ausência de um campo magnético externo e possuem uma dependência com a temperatura. Além disso, substâncias paramagnéticas possuem uma susceptibilidade magnética pequena e positiva. A Figura 2.2 ilustra esse comportamento em um material paramagnético sujeito a campos magnéticos igual e diferente de zero [35].

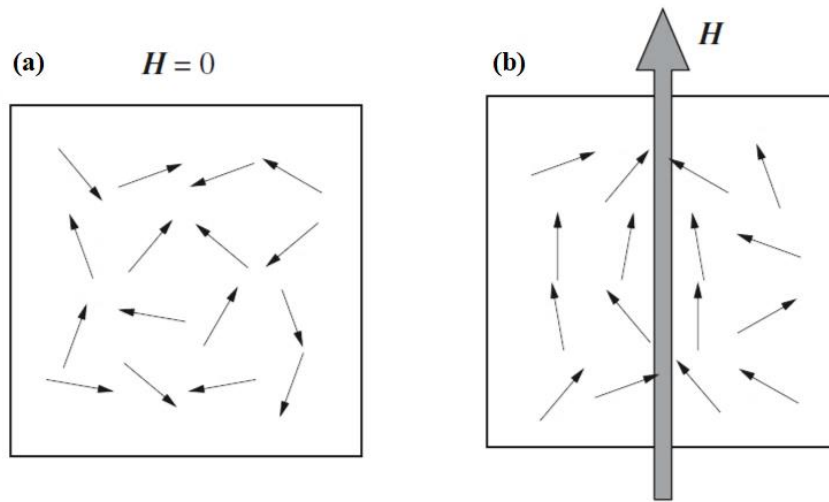


Figura 2.2: Comparativo dos momentos magnéticos (setas) de um material paramagnético na (a) ausência de H e (b) sob a ação de H [38].

Diferentemente de materiais diamagnéticos, efeitos de temperatura são bastante relevantes e não devem ser desconsiderados. Em materiais paramagnéticos, a susceptibilidade é inversamente proporcional a temperatura e segue a chamada lei de Curie (equação 2.3).

$$\chi = C/T \quad (2.3)$$

onde C é a constante de Curie e T é a temperatura. Mais tarde, um termo foi adicionado a equação de Curie de modo a considerar possíveis interações entre os momentos magnéticos atômicos. Essa nova equação foi chamada de lei de Curie-Weiss (equação 2.4).

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (2.4)$$

onde Θ é temperatura de Curie-Weiss. A Figura 2.3 exibe o efeito da temperatura sob a susceptibilidade em materiais paramagnéticos.

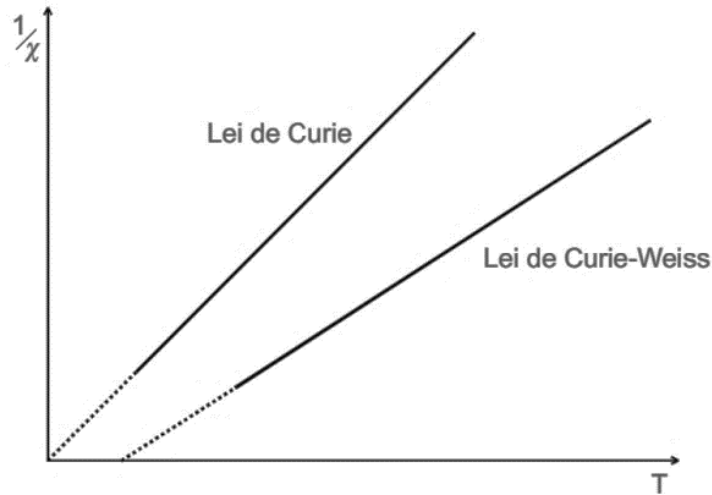


Figura 2.3: Medida do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um material paramagnético sem interação (Lei de Curie) entre seus momentos atômicos e com interação (Lei de Curie-Weiss) [39].

Após esses estudos Langevin apresentou sua teoria paramagnética, do ponto de vista clássico, em que considera que os momentos magnéticos são não interagentes e estão orientados aleatoriamente devido à agitação térmica. Segundo ele, a magnetização em paramagnéticos poderia ser obtida pela equação (2.5).

$$M = n\mu \left[\coth a - \frac{1}{a} \right] \quad (2.5)$$

onde μ representa os momentos magnéticos e o termo $n\mu$ representa a magnetização de saturação M_S resultante da orientação de todos os momentos magnéticos na mesma direção. O termo entre colchetes é conhecido como função de Langevin $L(a)$, onde $a = \frac{\mu H}{k_B T}$. Para pequenos valores de a ($a \ll 1$), essa função pode ser expandida em série, segundo a equação (2.6).

$$L(a) = \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{a^5}{945} - \dots \right) \quad (2.6)$$

Desses resultados conclui-se que a saturação ocorre para grandes valores de a , sendo necessário um alto campo magnético ou baixa temperatura ou ainda ambos para que o alinhamento dos momentos magnéticos supere a desordem provocada pela

agitação térmica. Ainda dessa teoria tem-se que para pequenos valores de a a magnetização M varia linearmente em relação ao campo magnético externo aplicado, e equação de Langevin pode ser reduzida considerando apenas o primeiro termo:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3K_B T} \quad (2.7)$$

Combinando as equações (2.1) e (2.7) e considerando $C = \frac{n\mu^2}{3K_B}$, é verificado que o resultado de Langevin nos conduz diretamente à lei de Curie.

A equação de estado de Langevin, entretanto, está baseada numa descrição clássica dos dipolos magnéticos microscópicos. Como a origem dos momentos de dipolos magnéticos encontram-se no momento angular total (J) dos elétrons e esse é quantizado, devemos presumir que o mesmo ocorre com o momento de dipolo dos átomos magnéticos. Supondo que o componente do momento de cada dipolo na direção do campo aplicado H tome valores discretos e igualmente espaçados, então, de acordo com Brillouin, a magnetização M é dada pela equação (2.8).

$$M = M_S \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \frac{g_j \mu_B B}{K_B T} - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} \frac{g_j \mu_B B}{K_B T} \right) \quad (2.8)$$

onde o termo entre parênteses é a função de Brillouin $B_J(y)$, sendo g_j conhecido como fator de Landé e μ_B magnéton de Bohr. Para grandes valores de J , isto é $J \rightarrow \infty$, a função de Brillouin equivale a função de Langevin. Ainda, para $J = 1/2$ e sob a ação de pequenos campos magnéticos externos, a susceptibilidade magnética está de acordo com a lei de Curie.

2.1.3. FERROMAGNETISMO

A teoria para explicar materiais ferromagnéticos foi apresentada por Weiss [40]. Ele verificou que acima de uma dada temperatura, chamada de temperatura de Curie (T_C), os materiais ferromagnéticos tornam-se paramagnéticos e seguem a lei de Curie-Weiss com $T_C \cong \Theta > 0$. Essa constatação o levou a assumir a existência de um campo molecular proporcional à

magnetização total do material (equação 2.9), forte o suficiente para magnetizar a substância mesmo na ausência de um campo magnético externo, gerando a chamada magnetização espontânea. Ele ainda propôs que um ferromagneto pode ser dividido em domínios magnéticos onde no interior de cada um deles os momentos magnéticos estão alinhados entre si, mas possuem direções diferentes quando comparados aos dos demais domínios, resultando em $M = 0$.

$$H_M = \gamma M \quad (2.9)$$

Quando um ferromagneto está sob a ação de H a magnetização é diferente de zero. Nesse caso, o processo de magnetização se dá, inicialmente, pelo deslocamento das paredes que delimitam os domínios, e em seguida, com o aumento gradativo da magnitude de H , o processo ocorre por rotação dos momentos magnéticos até que todos estejam paralelos ao campo magnético. A Figura 2.4 ilustra o processo de magnetização de um material ferromagnético [35,38].

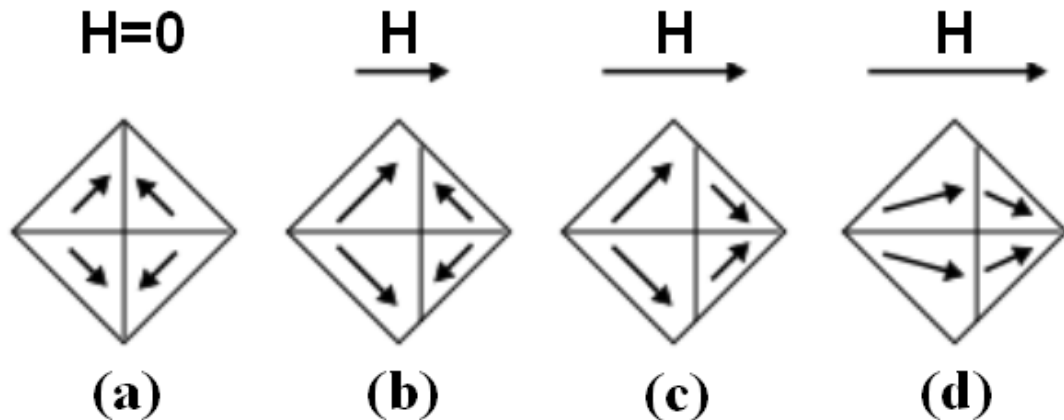


Figura 2.4: Esquema representando as etapas do processo de magnetização de um ferromagneto. (a) Na ausência de H , a soma das magnetizações dos domínios resulta em zero. (b) Ao submeter o ferromagneto a ação de H , os domínios que possuem as direções mais próximas ao campo movimentam suas paredes de modo a expandir-se. Em (c) e (d) aumentos consecutivos na intensidade de H resultam em rotações gradativas dos momentos magnéticos em seus respectivos domínios. Adaptado da ref. [41].

As etapas de magnetização de um material ferromagnético que possui multidomínios resultam em um comportamento singular em curvas de magnetização em função do campo magnético (Figura 2.5). Inicialmente observa-se que a magnetização do material aumenta com o aumento do campo externo favorecendo os momentos magnéticos se alinharem na mesma direção do campo, chegando a um valor máximo quando todos seus momentos estão totalmente

alinhados. A partir desse ponto o valor da magnetização é o mesmo, sendo assim chamada de magnetização de saturação. Como consequência, quando o campo é removido, alguns processos tentam levar o sistema ao estado inicial, porém devido a processos irreversíveis das paredes de domínio, o material ainda apresenta um valor de magnetização diferente de zero, chamada de magnetização remanente (M_R). Para zerá-la, é preciso aplicar um campo magnético com sentido oposto à M_R , denominado campo coercivo (H_C) [40].

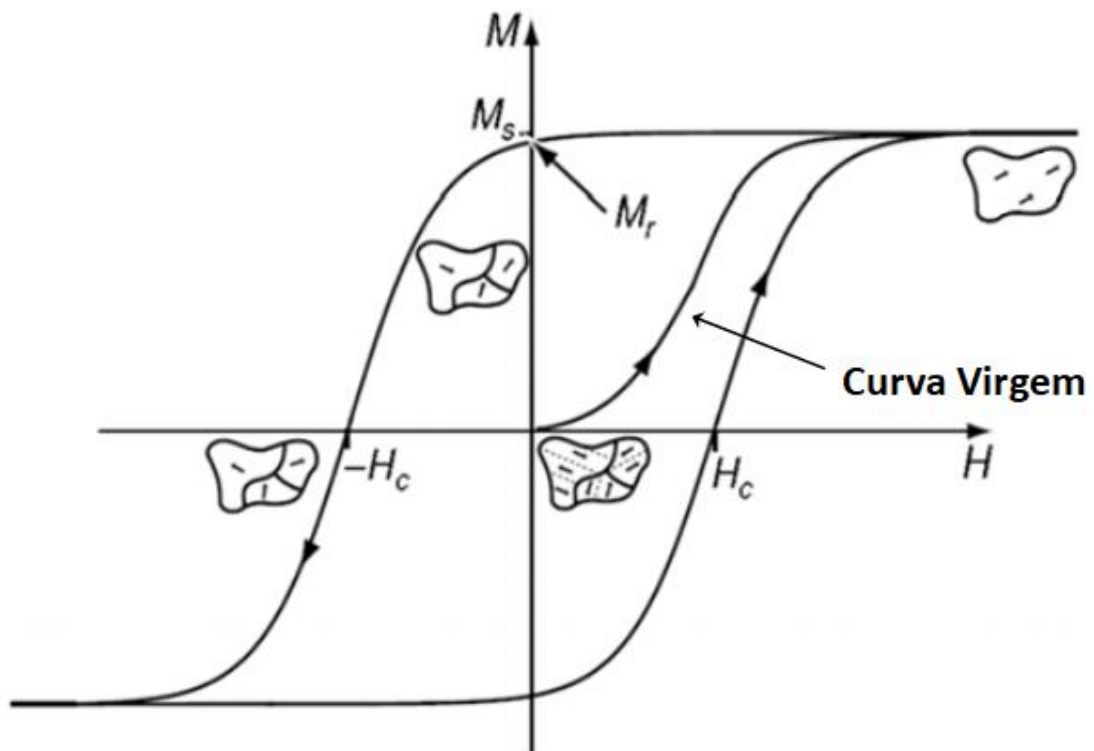


Figura 2.5: Curva de histerese de um material ferromagnético destacando o comportamento dos domínios magnéticos, bem como os pontos onde é possível identificar a M_R e o H_C . A curva virgem consiste na descrição do comportamento da magnetização do material a partir de seu estado desmagnetizado sob a aplicação de um campo magnético externo. Adaptado da ref. [35].

2.1.4. ANTIFERROMAGNETISMO

Materiais antiferromagnéticos, a princípio, possuem um comportamento semelhante ao de materiais paramagnéticos com uma susceptibilidade pequena e positiva. Apesar disso, a dependência da susceptibilidade com a temperatura possui uma forma peculiar (Figura 2.6) [40]. A diminuição gradativa da temperatura causa um aumento na susceptibilidade magnética até um ponto máximo, chamado de temperatura de Néel (T_N). Após esse ponto, o decréscimo contínuo na temperatura causa uma redução em sua susceptibilidade. A T_N é a temperatura

crítica que delimita a transição do material entre o estado antiferromagnético (abaixo de T_N) e paramagnético (acima de T_N) [40].

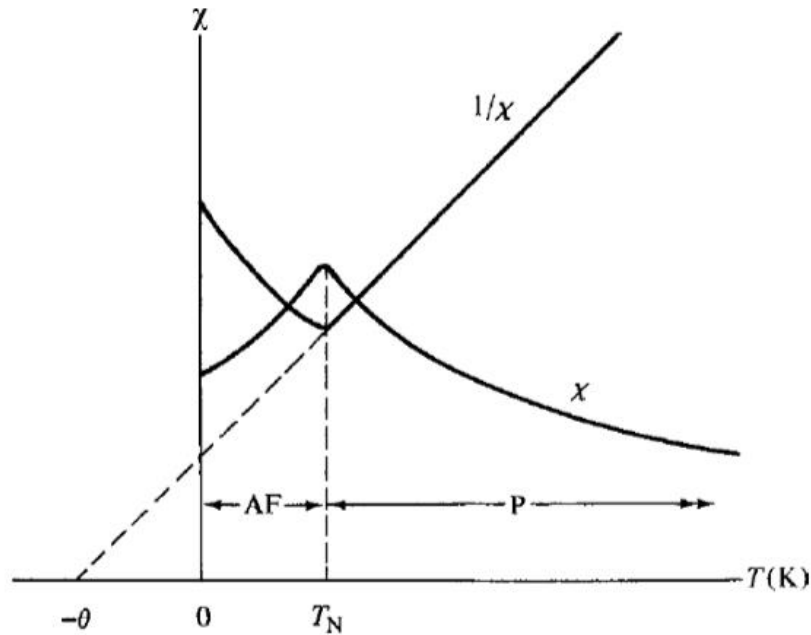


Figura 2.6: Curva de susceptibilidade em função da temperatura para um material AFM. Adaptado da ref. [40].

A partir de 1932, Néel usou a teoria do campo molecular de Weiss para propor uma explicação mais delineada acerca do antiferromagnetismo [42]. Assim como no ferromagnético, a identificação de um material antiferromagnético pode ser realizada com base no seu comportamento acima da T_N . A Figura 2.6 exibe o inverso da susceptibilidade em função da temperatura de um AFM. Uma extrapolação realizada na região linear (acima da T_N) para quando $\frac{1}{\chi} = 0$, mostra que $\Theta < 0$. Uma vez que Θ é proporcional ao coeficiente do campo molecular (γ), percebe-se então com a equação 2.9 que o campo molecular (H_M) na região paramagnética é oposto ao campo aplicado. Logo, pensando em H_M numa escala localizada, qualquer tendência do momento magnético de um íon em apontar em uma dada direção é contrabalanceada por um íon adjacente que será apontado numa direção oposta, levando a um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos [40]. Abaixo da T_N e mesmo na ausência de um campo magnético, esse mesmo alinhamento antiparalelo dos momentos pode ocorrer, pois a energia térmica é muito baixa. Isto posto, a rede de íons magnéticos em um material AFM é então dividida em duas sub-redes (A e B) com momentos magnéticos antiparalelos como ilustra a Figura 2.7 [40].

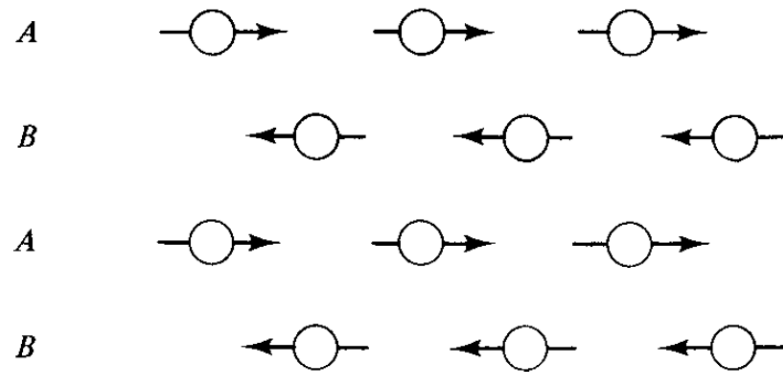


Figura 2.7: Organização dos momentos magnéticos das sub-redes A e B de um material antiferromagnético abaixo da T_N [40].

Mantendo os momentos magnéticos antiparalelos, e a depender da estrutura cristalina, a magnetização nula pode ser satisfeita com diferentes formas de organizá-los [43]. A Figura 2.8 expõe os tipos de organização dos momentos magnéticos possíveis em um material AFM que possui uma estrutura cúbica simples.

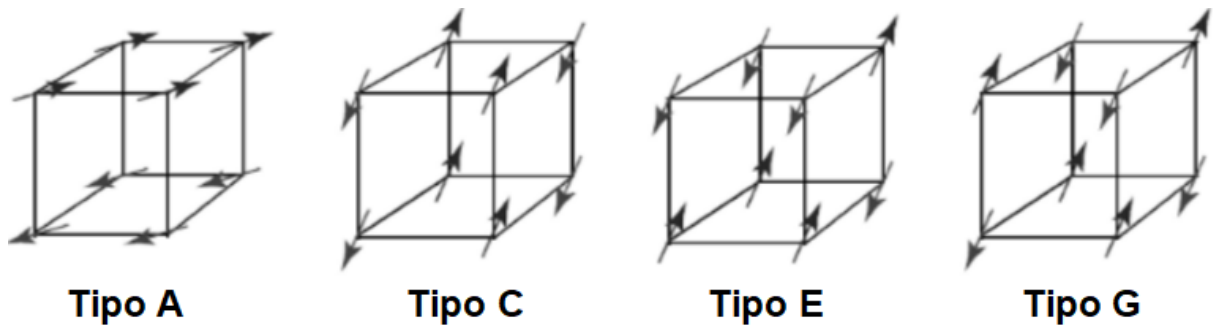


Figura 2.8: Material AFM com simetria cúbica e os possíveis arranjos entre os momentos magnéticos que resultam em uma magnetização igual a zero. Adaptado da ref. [43].

2.1.5. INTERAÇÕES

As interações magnéticas podem ser subdivididas em interações dipolares e de troca, e desempenham um papel importante na produção de um ordenamento magnético de longo alcance. Considerando valores usuais dos momentos magnéticos e distâncias interatômicas dos materiais, percebe-se que as interações dipolares possuem uma magnitude muito pequena sendo, de modo geral, insuficiente para produzir um ordenamento de longo alcance entre os *spins*. Por outro lado, as interações de troca desempenham um papel mais relevante no ordenamento magnético de longo alcance, e surgem das interações eletrostáticas que maximizam a energia quando cargas de mesmo sinal estão próximas e a minimizam quando estão distantes, [44].

Podemos escrever uma hamiltoniana efetiva para um sólido formado por N *spins* interagentes em uma rede:

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

essa hamiltoniana é conhecida como Hamiltoniana de Heisenberg, em que J_{ij} é denominada constante de troca. Para o caso em que $J_{ij} > 0$ temos um estado ferromagnético pois ocorre um alinhamento paralelo entre os *spins*. Enquanto que para $J_{ij} < 0$ ocorrerá um alinhamento anti-paralelo, gerando um estado antiferromagnético.

Essas interações podem ocorrer entre elétrons de átomos vizinhos (troca direta), entre íons magnéticos separados e que estão sendo mediados por um íon não magnético (supertroca), através de íons magnéticos mediados por elétrons de condução (troca indireta ou Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)) e também por um íon de oxigênio que media a troca de elétrons entre dois íons magnéticos com valências distintas (dupla troca) [44].

Em um outro tipo de interação, uma quebra de simetria e uma forte interação *spin*-órbita, podem levar ao surgimento de um vetor \vec{D} que pode ser paralelo ou perpendicular à “linha” imaginária que conecta dois *spins* (\vec{S}_1 e \vec{S}_2). Sua existência tende a alinhar os *spins* \vec{S}_1 e \vec{S}_2 em um ângulo reto num plano perpendicular ou paralelo ao vetor \vec{D} , resultando em inclinações dos *spins*. Esse efeito pode ocorrer em sistemas AFM e acaba produzindo uma pequena componente ferromagnética dos momentos magnéticos (ferromagnetismo fraco) [44]. Essa interação é conhecida como interação antissimétrica Dzyaloshinsky-Moriya (DM) e sua ação entre dois *spins* (S_1 e S_2) leva a um termo no Hamiltoniano, $\hat{\mathcal{H}}_{DM}$ igual a:

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \vec{D} \cdot \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \quad (2.11)$$

O módulo e direção de \vec{D} dependem da simetria do material. Além disso, o surgimento desse vetor está condicionada à ausência (Figura 2.9(b)) da operação de centro de inversão de simetria.

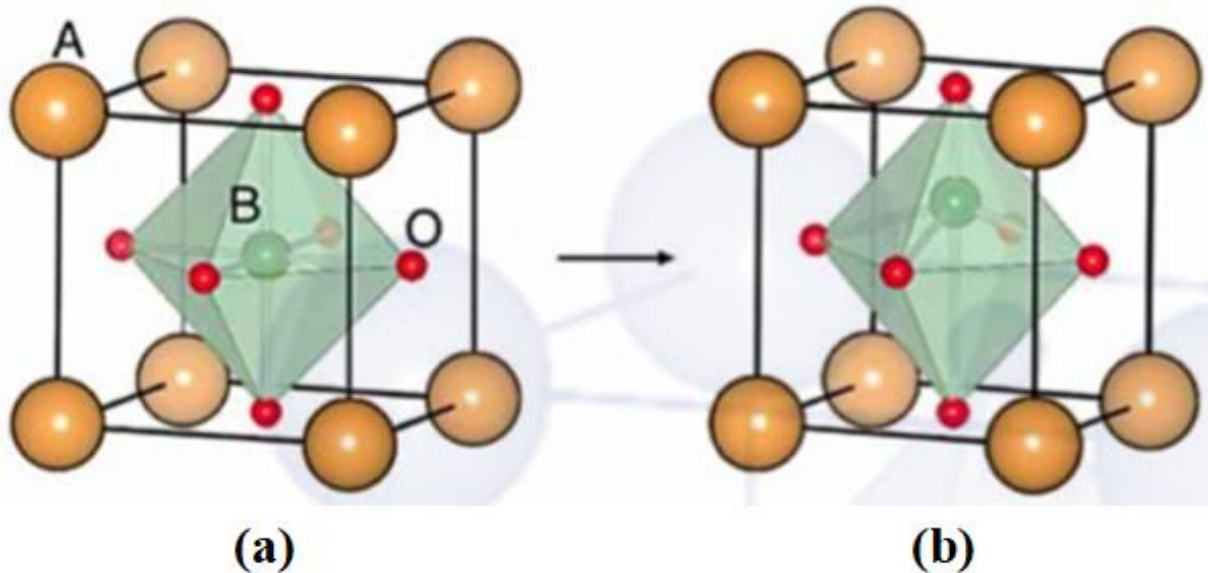


Figura 2.9: Estrutura de uma perovskita ideal com (a) um centro de inversão de simetria e (b) quebra de simetria. Adaptado da ref. [45].

2.2. PEROVSKITAS

Materiais óxidos com estrutura perovskita possuem fórmula química ABO_3 , onde A e B são cátions que podem ter valências (entre 2+ e 4+) e tamanhos distintos, e o O representa os ânions de oxigênio (O^{2-}). Esses materiais podem cristalizar em uma simetria cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ sem qualquer deformação, sendo assim chamados de perovskitas ideais (Figura 2.10). Os cátions B são cercados por um octaedro de 6 íons de O^{2-} , enquanto os íons A são cercados por no máximo 12 ânions de O^{2-} . Entretanto, as diversas possibilidades de uso de elementos A e B e seus variados raios iônicos, podem levar a distorções na estrutura perovskita transformando-a em romboédrica, tetragonal ou ortorrômbica, por exemplo. O limite para o qual essas distorções podem ocorrer sem destruir a estrutura perovskita é definido pelo fator de tolerância de Goldshmidt (t) (equação 2.12), que leva em consideração os raios iônicos dos elementos A, B e O^{2-} [46]. A perovskita considerada ideal possui $t = 1$, enquanto a distorcida pode variar entre $0,89 < t < 1,02$ [47]. Para t fora desses limites a estrutura perovskitas é extinta.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.12)$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos A, B e O, respectivamente. Além dos raios iônicos, fatores como campo elétrico, temperatura e pressão podem gerar deformações na estrutura.

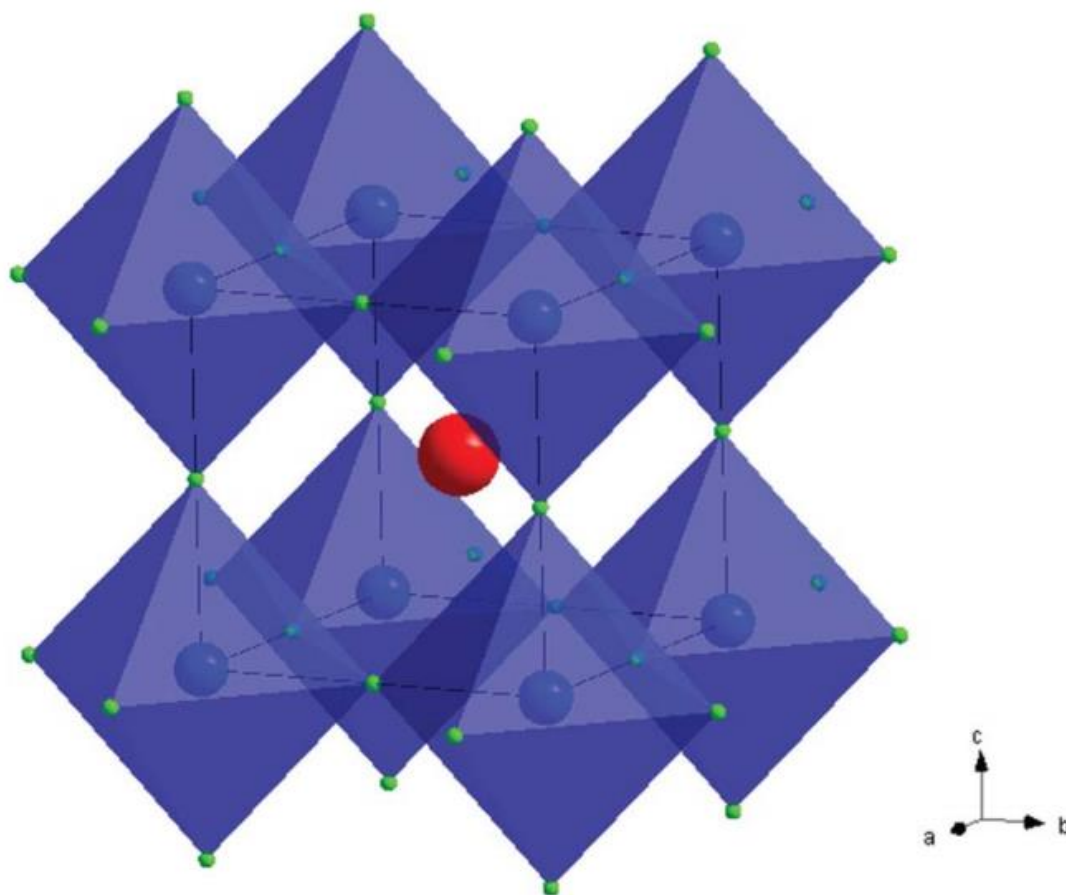


Figura 2.10: Estrutura octaédrica de uma perovskita ideal. A simetria cúbica é representada pelas linhas tracejadas. A esfera vermelha representa o íon A^{2+} , a esfera azul representa o íon B^{4+} , enquanto as esferas verdes representam os íons de O^{2-} [48].

O magnetismo em perovskitas é governado pelas interações de dupla troca e supertroca. A primeira pode induzir o ferromagnetismo, enquanto a segunda, tanto o ferromagnetismo quanto o antiferromagnetismo [49–54]. Nesses compostos, o sítio B possui orbitais parcialmente preenchidos e é dividido em dois estados de energia no meio do octaedro de oxigênio devido ao campo cristalino: dois orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) e três orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) de alta energia [55]. Os orbitais de dois cátions magnéticos vizinhos, acoplados por um íon não magnético de O^{2-} , podem ser paralelos ou ortogonais resultando em ordenamentos magnéticos distintos. Nesse caso, percebe-se que a configuração dos elétrons d determina o ordenamento magnético das perovskitas. Em $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$, por exemplo, o sítio B é ocupado por íons de Fe^{3+} com cada orbital d sendo ocupado por um único elétron, os orbitais vizinhos são paralelos e os *spins* possuem sentidos opostos, produzindo um antiferromagnetismo do tipo *G* (Figura 2.8) através do $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ [48]. Uma representação da degenerescência do nível atômico $3d$, bem como a sobreposição dos orbitais em uma perovskita, pode ser visualizado na Figura 2.11.

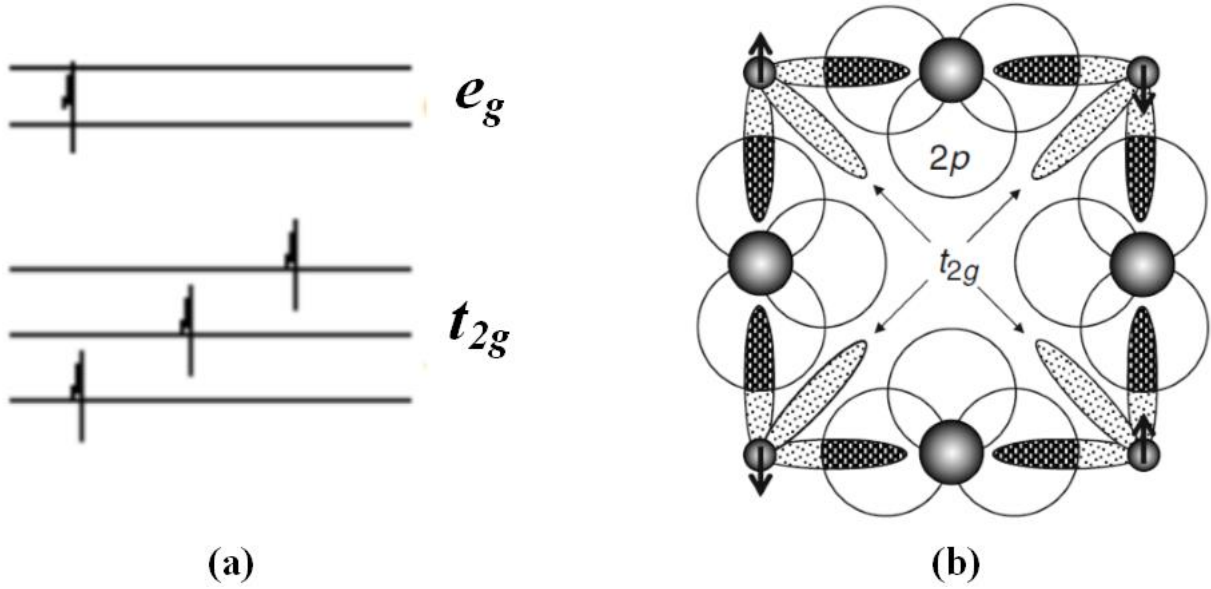


Figura 2.11: (a) Orbitais e_g e t_{2g} devido ao campo cristalino. (b) Vista superior da sobreposição dos orbitais p do oxigênio com os orbitais d dos metais de transição em uma estrutura perovskita. Adaptada da ref. [56].

2.3. EXCHANGE BIAS (EB)

De modo geral, o EB é entendido como um fenômeno de acoplamento magnético que ocorre devido a um acoplamento de troca na interface entre um FM e um AFM. As principais características que indicam a presença de EB são um deslocamento horizontal no *loop* de histerese que quantifica a intensidade do campo de EB (H_{EB}), um aumento do campo coercivo (H_C) e a presença de um efeito de treinamento. A verificação das duas primeiras características é feita comparando medidas de M vs H em que a amostra é resfriada sob a ação de um campo magnético saturante e na ausência dele. Enquanto o efeito de treinamento consiste na diminuição gradativa de H_{EB} ao executar medições consecutivas *loop* de histerese mantendo a temperatura constante [57]. As equações 2.13 e 2.14 mostram como calcular H_{EB} e de H_C a partir de um ciclo de histerese.

$$H_{EB} = \frac{(H_{C1} + H_{C2})}{2} \quad (2.13)$$

$$H_C = \frac{|H_{C1} - H_{C2}|}{2} \quad (2.14)$$

onde H_{C1} e H_{C2} são os campos coercivos do lado esquerdo e direito da curva de histerese analisada. Uma representação de como identificar esses campos numa curva de histerese é exibida na Figura 2.12.

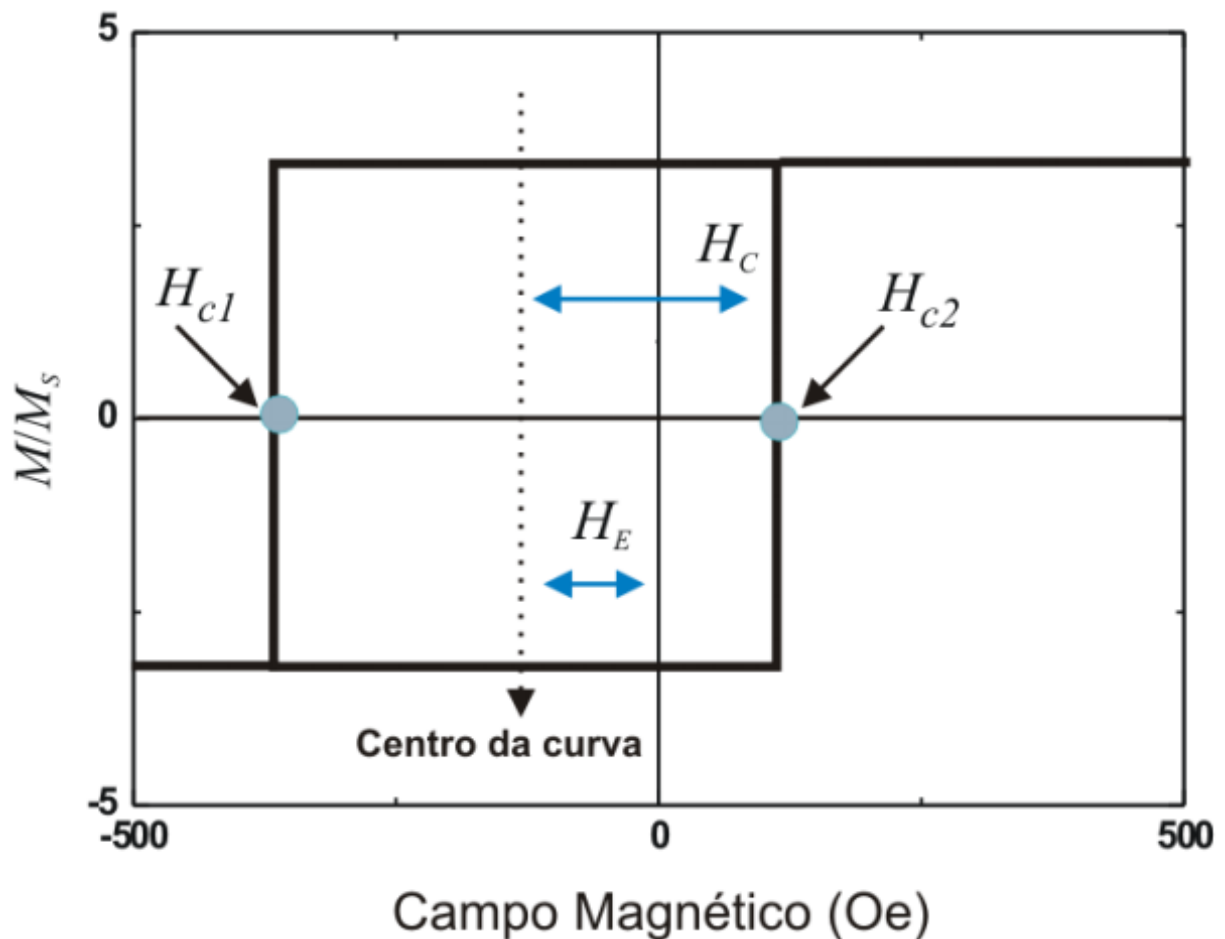


Figura 2.12: Ilustração de como identificar os campos H_{c1} e H_{c2} numa curva de histerese qualquer [58].

A primeira observação desse fenômeno foi realizada por Meiklejohn e Bean (1956) quando estudavam partículas finas de cobalto (Co) revestidas com óxido de cobalto (CoO) [29]. Eles verificaram que quando a amostra era resfriada do estado PM para o estado AFM sob a ação de um campo magnético saturante, as medidas de torque magnético (Figura 2.13(a)) e energia (Figura 2.13(b)), ambas em função do ângulo (θ) entre a magnetização e o eixo de anisotropia, caracterizavam a presença de uma anisotropia unidirecional. Isso porque na primeira curva o torque era proporcional a $\sin \theta$, e na segunda, a estabilidade (estado de menor energia) só era atingida quando $\theta = 0^\circ = 360^\circ$. Assim, eles deduziram que abaixo da temperatura de Néel existia uma interação entre os *spins* do Co, que são FM, e do CoO, que são AFM, que produzia uma anisotropia unidirecional quando a amostra era resfriada do estado PM para o estado AFM sob a ação de um campo magnético saturante [29].

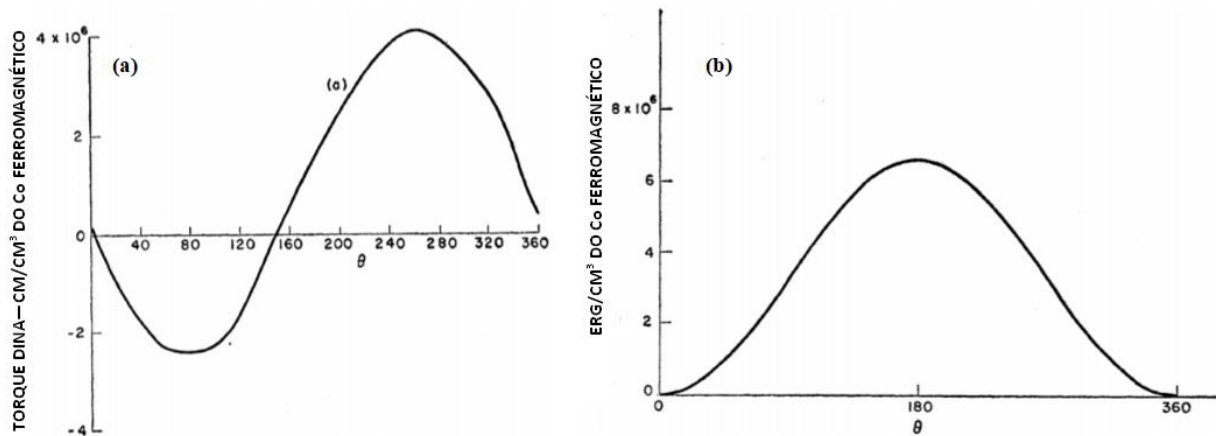


Figura 2.13: Medidas de torque (a) e energia (b) em função do ângulo (θ) entre a magnetização e o eixo de anisotropia realizadas em discos de partículas finas de Co revestidas com CoO. Para a execução das medidas a amostra foi resfriada a partir de $T = 300$ K sob a ação de um campo magnético saturante. Adaptado da ref. [29].

Ainda no mesmo trabalho, Meiklejohn e Bean (1956) observaram que a anisotropia unidirecional também causava um deslocamento horizontal no *loop* de histerese e um aumento da coercividade, quando a amostra era resfriada sob a ação de um campo magnético saturante (Figura 2.14) [29].

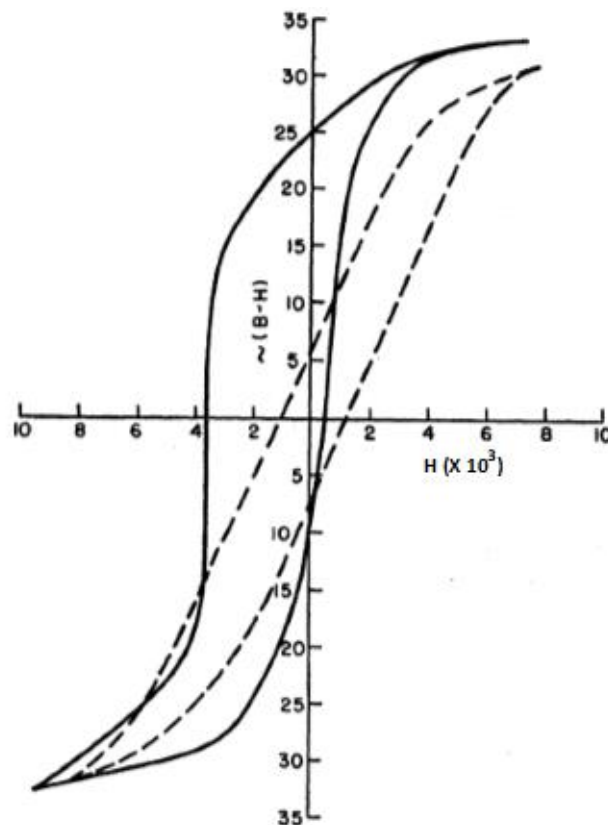


Figura 2.14: Medidas de magnetização em função do campo realizadas na amostra de Co revestida com CoO em $T = 77$ K. A linha pontilhada mostra a medida realizada quando a mostra foi resfriada na ausência de H , enquanto a linha sólida mostra o ciclo de histerese quando a amostra resfriada sob a ação de um campo magnético saturante. Adaptado da ref. [29].

O primeiro modelo usado para explicar o EB foi o modelo intuitivo proposto por Meiklejohn e Bean (1962) em seu artigo de revisão acerca da anisotropia unidirecional [32]. Para isso propuseram que as camadas FM e AFM eram não-compensadas com *spins* girando de forma coerente. Além disso, considerou que tanto os *spins* FM quanto os *spins* AFM possuem um momento magnético resultante. Nesse modelo, a expressão de energia por unidade de área de um sistema que possui EB é apresentada na equação 2.15.

$$E = -HM_{FM}t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{FM}t_{FM} \sin^2 \beta + K_{AFM}t_{AFM} \sin^2 \alpha - J_{INT} \cos(\beta - \alpha) \quad (2.15)$$

onde H é o campo magnético aplicado, M_{FM} é magnetização de saturação, t_{FM} é a espessura da camada FM, t_{AFM} é a espessura da camada AFM, K_{FM} é a anisotropia da camada FM, K_{AFM} é a anisotropia da camada AFM e J_{INT} é constante de acoplamento interfacial. α é o ângulo entre o eixo da anisotropia AFM e a magnetização da camada AFM, β é o ângulo entre a magnetização e o eixo de anisotropia FM e θ é o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo de anisotropia FM. Um diagrama esquemático de todos esses eixos e ângulos é exibido na Figura 2.15.

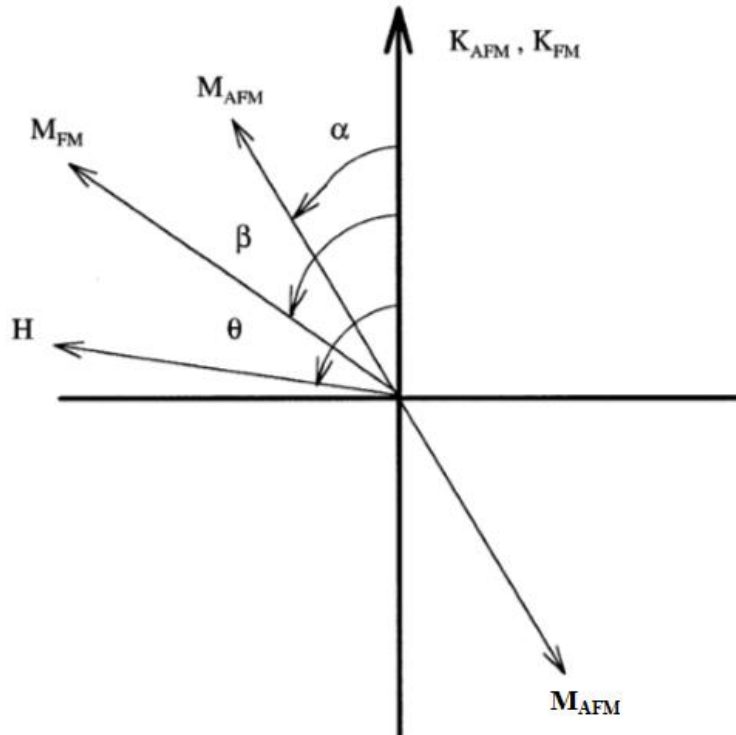


Figura 2.15: Ângulos envolvidos no modelo apresentado por Meiklejohn e Bean (1962) evidenciando a colinearidade dos eixos de anisotropias AFM e FM, bem como evidenciando magnetizações da camada AFM em direções opostas. Adaptado da ref. [59].

O primeiro termo da equação 2.15 explica o efeito do campo magnético externo sobre a camada FM, o segundo e o terceiro termos levam em conta os efeitos das anisotropias das camadas FM e AFM, respectivamente. Já o último termo está relacionado ao acoplamento de interfaces. Essa equação ainda considera que os eixos das anisotropias FM e AFM são paralelos, e também a existência de um acoplamento FM na interface. Embora essa equação tenha muitos parâmetros envolvidos ela desconsidera a possível presença de domínios FM e/ou AFM. Considerando o caso em que a anisotropia da camada AFM é muito maior que a da camada FM, tal que $K_{FM}t_{FM} \ll K_{AFM}t_{AFM}$, a equação 2.15 pode ser reescrita como:

$$E = -HM_{FM}t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{AFM}t_{AFM} \sin^2 \alpha - J_{INT} \cos(\beta - \alpha) \quad (2.16)$$

Minimizando a energia com relação aos ângulos α e β , o deslocamento do *loop* de histerese pode ser obtido segundo a equação 2.17.

$$H_{EB} = \frac{J_{INT}}{M_{FM}t_{FM}} \quad (2.17)$$

A partir dessa minimização nota-se que para observar o EB é necessário que $K_{AFM}t_{AFM} \gg J_{INT}$, pois nessa condição α mantêm-se pequeno independentemente do valor de β . Por outro lado, quando $K_{AFM}t_{AFM} \ll J_{INT}$ é mais favorável energeticamente manter $(\beta - \alpha)$ pequeno, isso leva os *spins* FM e AFM girarem juntos. Assim, se a condição necessária para a existência do EB não for obedecida, ocorrerá um giro simultâneo dos *spins* FM e AFM causando apenas um aumento na coercividade e nenhum deslocamento do *loop* de histerese.

O valor do EB previsto pelo cálculo usando esse modelo depende do valor de J_{INT} . Ao considerar o valor de J_{INT} próximo ao valor de troca FM, o H_{EB} calculado terá um valor muito maior que o resultado experimental. Assim, esse modelo demonstra-se falho na apresentação de resultados quantitativos. Entretanto, ele consegue explicar o fenômeno de EB de forma qualitativa, como pode ser observado na Figura 2.16. Ela descreve, de forma intuitiva, a configuração de *spins* para diferentes estágios do ciclo de histerese após a amostra ser resfriada a partir de uma temperatura entre T_N e T_C sob a ação de um campo magnético saturante. Nessa situação, ocorrerá um alinhamento paralelo entre os *spins* AFM e FM na interface como mostra a Figura 2.16(a). Na Figura 2.16(b), é possível observar que quando o sentido do campo magnético é invertido, e considerando uma que a anisotropia (K_{AFM}) é muito grande, os *spins* do FM giram para o mesmo sentido do campo, mas os *spins* AFM permanecem fixos. Assim,

os *spins* AFM acabam gerando um torque microscópico nos *spins* FM que tende a mantê-los em sua posição inicial. Portanto, o campo magnético externo necessário para que *spins* FM girem completamente é maior do que se eles não tivessem acoplados a um AFM, sendo necessário um campo magnético extra para que os *spins* FM sejam revertidos completamente. Como resultado, observa-se um aumento no campo coercivo no ramo negativo (Figura 2.16(c)). Em contrapartida, ao reverter o campo magnético mais uma vez para o sentido positivo, o acoplamento na interface passa a favorecer o giro dos *spins* FM (Figura 2.16(d)). Assim, o campo coercivo no ramo positivo será menor. Consequentemente, haverá um deslocamento do ciclo de histerese ao longo do eixo do campo magnético que é resultado da existência de apenas uma configuração estável para esse sistema, ou seja, anisotropia unidirecional [60].

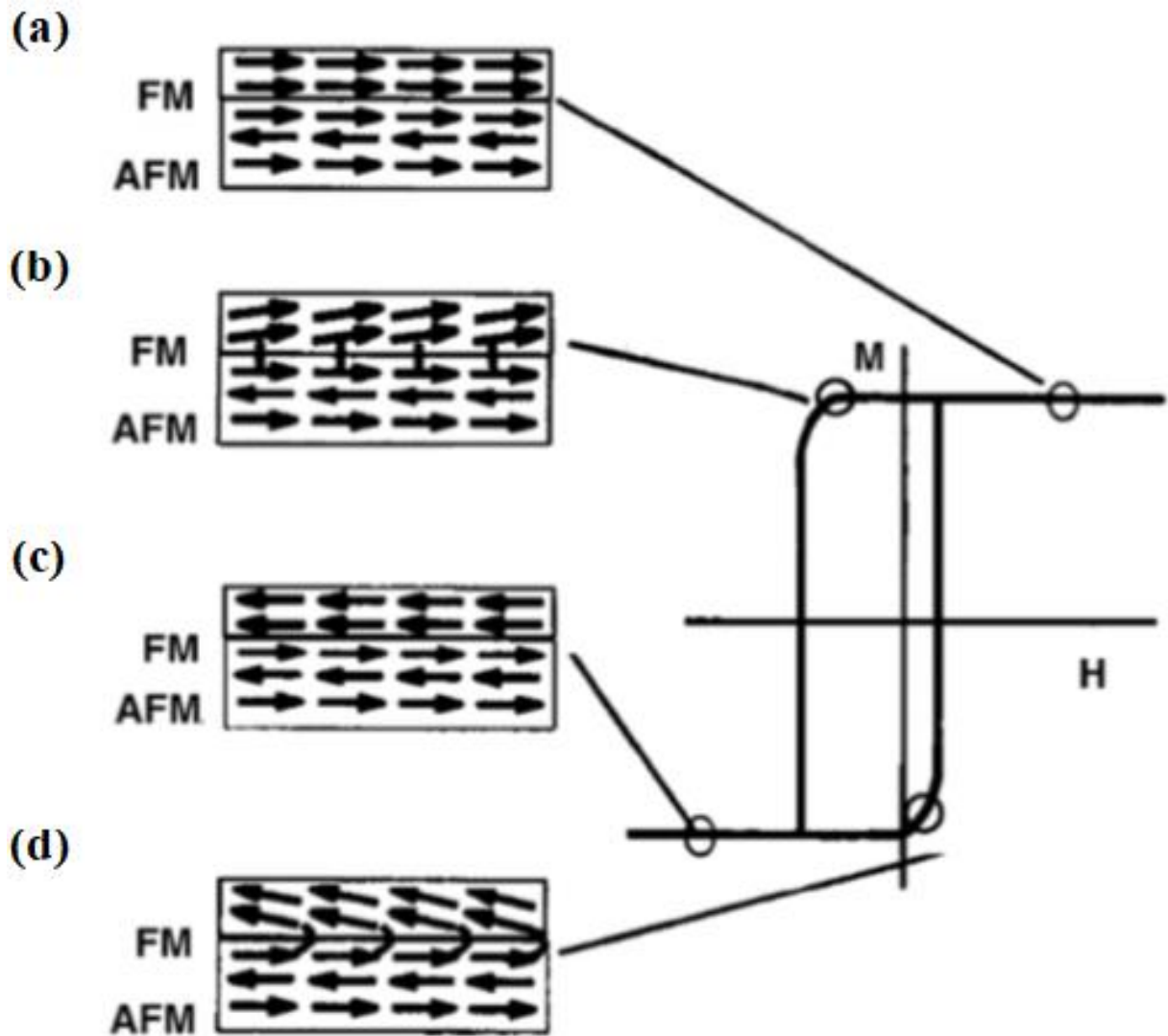


Figura 2.16: Ilustração das etapas de uma medida de magnetização em função do campo magnético em um material que possui EB, destacando o comportamento de seus *spins* AFM e FM. Adaptado da ref. [60].

Ao longo dos anos o EB também foi observado em outros tipos de sistemas com interfaces AFM-FM, se concentrando principalmente em heteroestruturas, nanopartículas, monocristais AFM e filmes finos [59]. O grande interesse nesse fenômeno é proveniente de suas aplicações em ímãs permanentes e dispositivos de armazenamento e leitura de informações. Neste último caso, os computadores e tocadores MP3 usam o EB para fixar a magnetização de uma camada de referência FM numa determinada direção do espaço e, a partir disso, alinhar uma segunda camada FM (chamada de sensor) numa direção de magnetização com um ângulo arbitrário. A alteração da direção de magnetização da camada de sensor por um campo magnético, por exemplo, poderá ser detectada pelo efeito de magnetorresistência gigante. Ao imaginarmos que as mudanças de direções da magnetização da camada do sensor podem ocorrer alternadamente entre apenas dois estados distintos (paralelos e antiparalelos à camada de referência), temos uma célula de memória baseada em *binary digit* (bit). A principal função do EB é não permitir que a camada de referência seja alterada pela camada do sensor e a informação seja perdida. Uma ilustração de como essas camadas são sobrepostas é exibida na Figura 2.17.

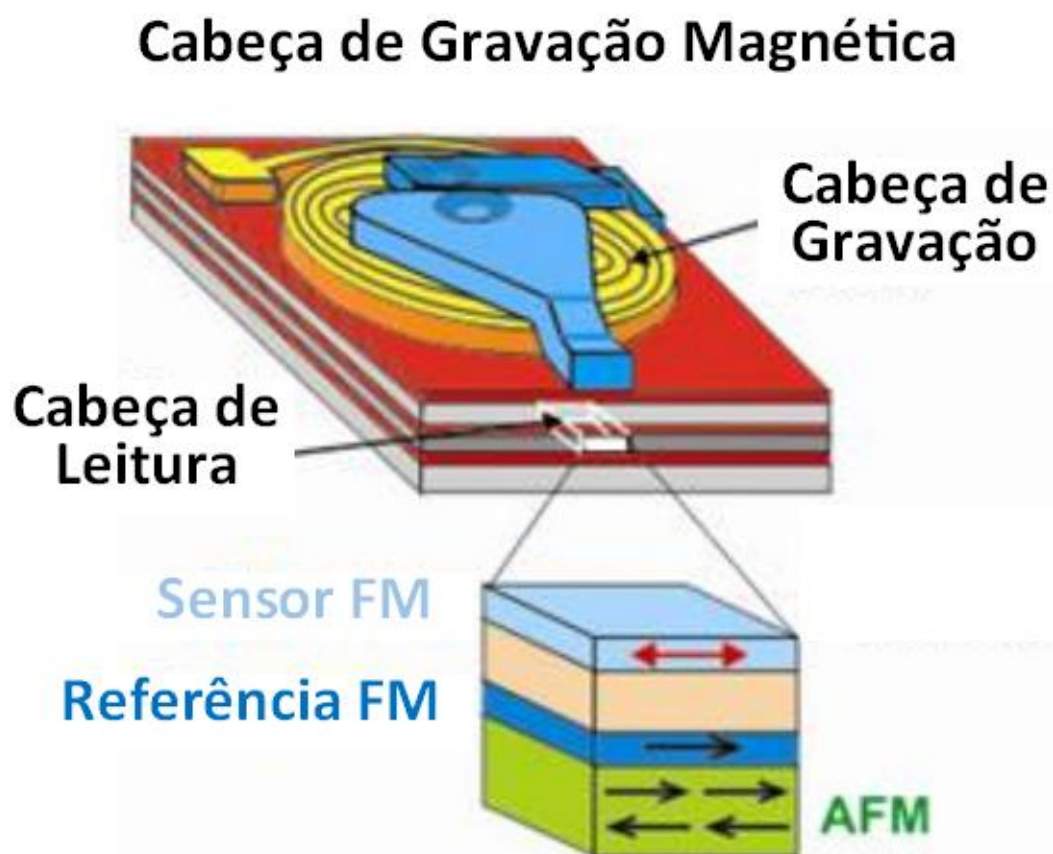


Figura 2.17: Esquema do funcionamento da cabeça de gravação magnética baseada no fenômeno de EB. Na ampliação é possível observar o sensor e a referência FM e também a camada AFM responsável por fixar a magnetização de referência numa dada direção. Adaptado da ref. [61].

Por se tratar de um fenômeno interessante tanto para aplicação tecnológica quanto para o estudo da física básica, a partir do modelo de Meiklejohn e Bean (1962) outros modelos foram propostos na tentativa de explicar o EB nos mais diversos tipos de materiais. Eles passaram a inserir diversos aspectos: uma interface AFM que poderia sofrer deformações durante a inversão da magnetização, diversos tamanhos e morfologias das partículas, rugosidade, entre outros [59,60,62]. A Tabela 2.1 mostra um resumo dos principais modelos, suas considerações e principais resultados.

Tabela 2.1: Modelos desenvolvidos para explicar o EB no decorrer dos anos. Adaptado de [62].

Modelo	Principais características	Estrutura magnética da interface	Principais resultados
Meiklejohn [32]	Rotação coerente das magnetizações AFM e FM	Camada AFM na interface não compensada, $m \rightarrow_{FM} \parallel m \rightarrow_{AFM}$	H_{EB} muito maior que o observado experimentalmente.
Néel [63]	Aproximação contínua	Camada AFM na interface não compensada, $m \rightarrow_{FM} \parallel m \rightarrow_{AFM}$	Parede de domínio AFM exige uma grande espessura da camada FM.
Interfaces Aleatórias de Malozemoff [64–66]	Defeitos aleatórios criam campos magnéticos aleatórios	Camada AFM na interface não compensada, $m \rightarrow_{FM} \parallel m \rightarrow_{AFM}$	Valores de H_{EB} razoáveis que dependem da concentração de defeitos.
Paredes de domínio AFM [33]	Acoplamentos na interface FM; Filme fino FM	Camada AFM na interface não compensada, $m \rightarrow_{FM} \parallel m \rightarrow_{AFM}$	Valores de H_{EB} razoáveis.
Magnetização ortogonal AFM e FM [67]	<i>Canted</i> dos <i>spins</i> AFM na interface	Camada AFM na interface compensada, $m \rightarrow_{FM} \perp m \rightarrow_{AFM}$	Estrutura da interface magnética mais realista.
Modelos de interface aleatória generalizados [68–71]	Rugosidade; Interação dipolar	Interface AFM compensada, $m \rightarrow_{FM} \perp m \rightarrow_{AFM}$ e $m \rightarrow_{FM} \parallel m \rightarrow_{AFM}$ são estudados	Valores de H_{EB} razoáveis; coercividade finita; dependência da concentração de defeitos na interface.
Interface congelada [72–74]	<i>Spin glass</i> como <i>canted</i> na interface da camada AFM	Interface AFM compensada; $m \rightarrow_{FM} \perp m \rightarrow_{AFM}$	Valores de H_{EB} razoáveis; um parâmetro ajustável.
Variação local do campo de fixação [75]	Magnetização de domínio total como elemento básico	Direções dos eixos fáceis de domínios da interface podem mudar	Valores de H_{EB} razoáveis; coercividade finita; vários parâmetros ajustáveis

Nota-se que por se tratar de um fenômeno de interface, todos os modelos tentaram de alguma forma considerá-la. Todavia, a dificuldade em entender e observar experimentalmente como esses *spins* se comportam dificulta a criação de um modelo que considere todas as suas particularidades. Mesmo assim, estudos com os mais diversos tipos de materiais que o apresentam, verificaram características importantes que poderiam, entre outras coisas, causar mudanças em sua intensidade [76–78]. As subseções seguintes são destinadas a fornecer uma compreensão geral de como essas características atuam no comportamento do EB. A maioria dos trabalhos são voltados ao estudo de filmes finos, pois suas técnicas de fabricação permitem a obtenção de sistemas altamente controlados, sendo possível determinar a espessura e ordem das camadas previamente, por exemplo. Ainda assim, muitas dessas explicações podem ser usadas em outros tipos de materiais. Ressalta-se que muitas dessas características ainda permanecem em aberto, gerando controvérsias e muita discussão [59].

2.3.1. ESPESSURA DAS CAMADAS FM E AFM

A espessura das camadas AFM e FM sem dúvida é extremamente relevante para intensidade do H_{EB} e pesquisas que as envolvem, principalmente em filmes finos, têm sido realizadas de modo a descrever como elas se relacionam com o EB.

Em geral a intensidade de H_{EB} varia de forma inversamente proporcional a espessura das camadas FM, desde que elas sejam suficientemente espessas. Ainda assim, deve ser observado que a camada FM deve ser menor que a espessura da parede de domínio FM, caso contrário essa relação não é mais válida [59].

A dependência de H_{EB} com a espessura da camada AFM é um pouco mais complexa que o caso anterior. Para espessuras maiores que 20 nm, H_{EB} demonstra uma relação de independência pois permanece constante. Entretanto, para espessuras menores, H_{EB} é reduzido e chega a zero em espessuras suficientemente finas [59]. Apesar dessa descrição geral ser bem aceita, existem duas divergências em alguns sistemas. Primeiro, após a estabilização do H_{EB} há uma diminuição em sua intensidade para grandes espessuras AFM [79–82]. Segundo, durante a diminuição da espessura da camada AFM há um pico de H_{EB} antes do efeito ser totalmente extinto [79,83–85]. Essas anomalias são atribuídas a alterações microestruturais dos sistemas, corroborando que a relação com as espessuras é altamente dependente do sistema estudado e sua microestrutura, além da temperatura de medição [59].

2.3.2. ORIENTAÇÃO DA CAMADA AFM

Como já foi ponderado anteriormente, por se tratar de um fenômeno de interface espera-se que as configurações de *spin* na interface FM-AFM exerçam um papel relevante no EB. Nesse sentido, diversos estudos com várias configurações de *spin* foram realizados na tentativa de confirmar e compreender sua relevância para o EB. Dentre elas, duas configurações em específico foram estudadas: superfícies AFM compensadas e não-compensadas e *spins* AFM no plano e fora do plano.

Em superfícies compensadas a magnetização líquida é nula (Figura 2.18). Assim, espera-se que superfícies não-compensadas AFM fixem a camada FM dando origem ao EB. De fato, todos os trabalhos realizados com superfícies AFM não-compensadas confirmaram a existência de EB [59,73,86–88].

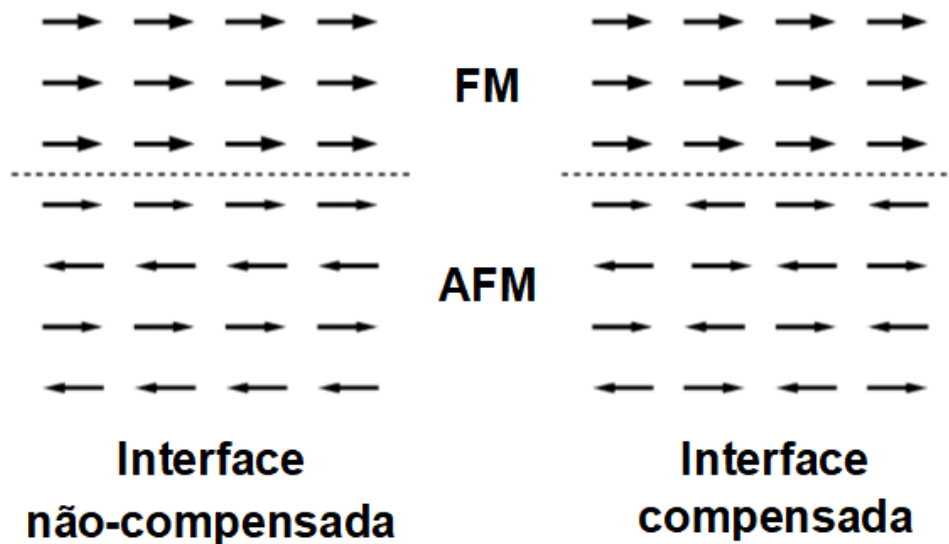


Figura 2.18: Ilustração de uma superfície compensada e não-compensada. Adaptado da ref. [62].

Ainda, considerando os mesmos sistemas, a intensidade do H_{EB} em alguns casos é muito maior para superfícies compensadas quando comparadas a superfícies não-compensadas [59].

A maioria das teorias de EB consideram que os *spins* AFM apontam e giram no mesmo plano da interface AFM-FM. Contudo, alguns materiais possuem *spins* que apontam para fora do plano levando a uma redução do H_{EB} . De modo geral, pode-se afirmar que o H_{EB} é máximo quando os *spins* estão no mesmo plano e zero quando está totalmente fora (perpendicular ao plano). Para valores intermediários de ângulo entre os *spins* AFM e o plano da interface, o H_{EB} também possuirá valores intermediários [59]. Embora esse seja o comportamento mais usual,

trabalhos mais recentes demonstraram a presença de H_{EB} nos casos em que os *spins* AFM também estão totalmente perpendicular ao plano da interface [89,90].

2.3.3. DESORDEM DA INTERFACE

Diversos fatores estruturais podem causar desordem na interface e afetar diretamente o EB. Rugosidade, grau de perfeição e tamanho do grão são exemplos, mas estudá-los de forma separada é uma tarefa muito difícil, uma vez que um fator pode interferir diretamente no outro. Em alguns casos é possível alterar um parâmetro de forma mais significativa e considerar os demais quase constantes. Em monocristais AFM, por exemplo, diferentes graus de rugosidade podem ser inseridos sem afetar significativamente outros parâmetros [59]. Esse tipo de abordagem será usado para descrever a relação dos mais variados tipos de desordem com o EB.

Via de regra, os trabalhos concordam que o H_{EB} é inversamente proporcional a rugosidade [59]. Apesar disso, alguns sistemas não exibem a mesma sensibilidade e até mesmo possuem um comportamento oposto que parece ser independente da estrutura de rotação do *spin* da interface [91–94]. A rugosidade pode afetar a formação de domínios AFM na interface ou a quantidade de *spins* não-compensados, interferindo no H_{EB} [64,65,95].

O grau de perfeição pode ser obtido a partir da largura à meia altura das medidas de DRX (*rocking curves*), e afeta diretamente o EB [59]. Em filmes finos de bicamadas (FM-AFM) texturizados em uma direção, H_{EB} aumenta com o acréscimo da textura, enquanto alguns casos não sigam essa tendência [96–99]. O surgimento de orientações distintas levam a uma mudança nos valores de EB que não permitem uma análise sistemática [100,101]. Lembrando da discussão na seção 2.3.2, essas mudanças de orientações causam variações nos ângulos dos *spins*, levando a diversos valores de H_{EB} .

A literatura reporta vários casos em que a redução do tamanho da partícula da sua forma massiva para a nanoestruturada leva à presença de uma anisotropia unidirecional, e sua origem tem sido explicada por meio do *spin glass* [102–104]. A redução do tamanho da partícula AFM leva a sua superfície a um comportamento diferenciado de seu interior, formando a chamada *core-shell*. Enquanto o interior (*core*) tem seu ordenamento magnético AFM mantido, a superfície possui uma interação mais fraca formando um ordenamento FM. A aplicação de um campo magnético externo leva a um acoplamento entre o *core* (caroço) e o *shell* (casca) propiciando o EB [105]. Uma ilustração desse processo pode ser observada na Figura 2.19.

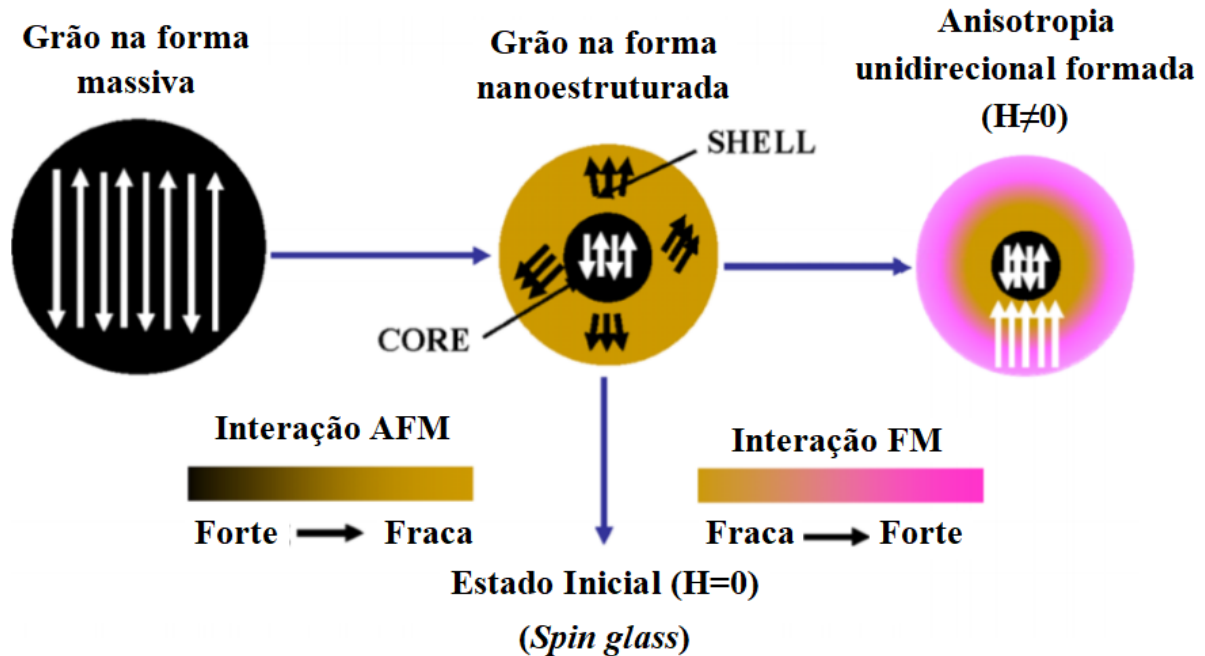


Figura 2.19: Ilustração do efeito da redução do tamanho da partícula da forma massiva para a forma nanoestruturada em suas propriedades magnéticas. Adaptado da ref. [105].

Apesar da redução da forma massiva para a forma nanoestruturada ser um fator potencial para gerar o EB, a influência do tamanho do grão em sua magnitude ainda permanece uma questão aberta. De forma semelhante ao que foi discutido acerca da espessura da camada AFM (seção 2.3.1) espera-se que a redução do grão AFM cause uma diminuição em H_{EB} [106,107]. Todavia, trabalhos mostram que esse comportamento não é usual, e o H_{EB} aumenta com a diminuição do tamanho do grão, levando a pensar que outros fatores microestruturais podem estar atrelados à essa mudança [59,103].

Em outros estudos apresentados na literatura um outro fenômeno relacionado ao EB tem surgido: *zero-field-cooled* exchange bias (ZEB). Nesse fenômeno um deslocamento do *loop* de histerese ocorre mesmo quando a amostra é resfriada de um estado desordenado magneticamente para baixa temperatura, na ausência de um campo magnético externo. A presença desse fenômeno tem suscitado diversas explicações, sendo que possuem um comportamento em comum: *reentrant spin glass-like* [108–113]. Este último tem como característica à presença de um estado semelhante ao *spin glass*, simultâneo a fases magnéticas convencionais.

A introdução de impurezas nas interfaces das camadas também podem aumentar ou diminuir consideravelmente a intensidade do EB [114–118]. Gökemeijer *et al.* (1997) mostraram em seus estudos que a inclusão de uma camada de metal entre as interfaces AFM e FM diminui o H_{EB} , sendo necessária uma camada suficientemente espessa para anulá-lo

completamente [119,120]. Por outro lado, Garcia *et al.* (2003) mostraram que a inserção de uma camada não magnética com espessura t entre as multicamadas FM e AFM do $(\text{Pt/Co})_n/\text{FeMn}$ pode aumentar a intensidade do H_{EB} [121]. Além disso, o aumento de t eleva gradativamente a intensidade do H_{EB} até certo limite. Para espessuras maiores é demonstrado que H_{EB} decresce continuamente.

2.3.4. ANISOTROPIAS

Há um consenso entre as teorias e os modelos intuitivos simples afirmando que o EB é proporcional a anisotropia AFM [32,33,64]. Contudo, conclusões mais precisas são dificultadas pela imprecisão no valor absoluto da anisotropia [122,123]. Sob outra perspectiva, comparações de H_{EB} em materiais similares, mas com diferentes valores de anisotropias, exibiram uma tendência contrária: H_{EB} é inversamente proporcional a anisotropia AFM [33,64,65].

2.3.5. TEMPERATURA DE BLOQUEIO

Acima de uma determinada temperatura o EB desaparece. Essa temperatura é conhecida como temperatura de bloqueio (T_B) [59]. A depender do sistema estudado, tamanho do grão e espessura da camada AFM, os valores de T_B e T_N podem coincidir ou pode-se ter $T_B < T_N$ [59]. De modo geral, grãos muito grandes (ou camadas AFM espessas) tendem a ter valores de T_B e T_N iguais ou muito próximos [124,125], enquanto que grãos pequenos (ou camadas AFM finas) tendem a um $T_B < T_N$ [126,127]. Além disso, a T_B pode ser influenciada pela estequiometria e presença de mais de uma fase [84,107]. Salienta-se que devido aos efeitos de desordem já discutidos na seção 2.3.3, é provável que os sistemas não apresentem um valor único de T_B , mas sim uma distribuição [107,128,129].

2.3.6. EFEITO DE TREINAMENTO

Ao executar medições consecutivas do *loop* de histerese em uma mesma temperatura, é constatada uma diminuição de seu deslocamento (H_{EB}). Esse fenômeno é conhecido como efeito de treinamento e já foi observado em diversos trabalhos, principalmente em AFM's policristalinos [78,119,124,125,130]. Sua origem está atrelada a orientação parcial dos domínios AFM a cada reversão da magnetização dos *spins* FM, onde os *spins* AFM tendem a

ficar na condição mais energeticamente favorável [59]. A extinção desse efeito pode ser obtida com aquecimentos acima da T_N a cada *loop* de histerese realizado.

2.3.7. ACOPLAMENTO PERPENDICULAR

Embora diversos modelos assumam que os *spins* na interface AFM-FM sejam colineares, verifica-se que vários sistemas exibem um acoplamento perpendicular [131–133]. No trabalho de Moran *et al.* (1998), por exemplo, é observada uma rotação de 90° do eixo de fácil magnetização FM devido ao ordenamento AFM, quando a amostra é resfriada da T_N até $T = 10$ K [133]. Enquanto o trabalho de Ijiri *et al.* (1998), estudando super-redes de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, mostra que são os *spins* AFM do CoO que se alinham perpendicularmente a direção do momento líquido do Fe_3O_4 [132]. De forma intuitiva, a condição de maior estabilidade em uma superfície compensada consiste no FM orientado perpendicularmente às duas sub-redes AFM [59]. Para casos de superfícies não-compensadas o acoplamento perpendicular também pode ser energeticamente favorável a depender das desordens [59].

2.3.8. COERCIVIDADE

O campo coercivo geralmente aumenta em temperaturas menores que T_B , e este efeito pode estar relacionado com a anisotropia da camada AFM. Além disso, a microestrutura da camada FM também pode afetá-la e esse fator é modificado de acordo com o sistema estudado [59].

De forma intuitiva, quando a anisotropia da camada AFM é reduzida, o giro dos momentos FM “arrasta” de forma irreversível os momentos AFM da interface. A energia associada a está rotação dos momentos AFM leva a um aumento do H_C da camada FM. Por outro lado, quando a anisotropia da camada AFM é grande os momentos magnéticos AFM não podem ser arrastados, reduzindo assim o H_C . A presença um pico do H_C próximo a T_B pode, geralmente, ser atribuído à diminuição da anisotropia AFM que permite à camada FM “arrastar” cada vez mais momentos magnéticos AFM. Esse pico também pode descrever a homogeneidade da amostra, pois tamanhos das partículas, acoplamentos de interface e *stress*, por exemplo, podem causar uma distribuição de anisotropias que refletem em mudanças na coercividade [59].

2.3.9. EXCHANGE BIAS POSITIVO

O comportamento usual do EB exibe um deslocamento da curva de histerese no sentido oposto ao campo magnético aplicado durante o resfriamento [59]. Apesar da importância do campo de resfriamento para a verificação do EB, a maioria dos trabalhos não se preocupam em mostrar a relação de dependência do H_{EB} com ele [59,134]. Isso porque, salvo alguns casos, a variação de intensidade do H_{EB} com o campo de resfriamento é muito pequena. Entretanto, o trabalho de Nogués *et al.* (1996) demonstrou que o campo de resfriamento pode ter um papel muito relevante no EB, inclusive gerando um comportamento incomum, o EB positivo [135]. Nele, o deslocamento da curva de histerese se dá no mesmo sentido do campo magnético aplicado durante o resfriamento. Outros trabalhos mostraram que o EB positivo pode surgir não apenas devido ao campo magnético de resfriamento, mas também por causa da temperatura e da introdução de impurezas [136–138].

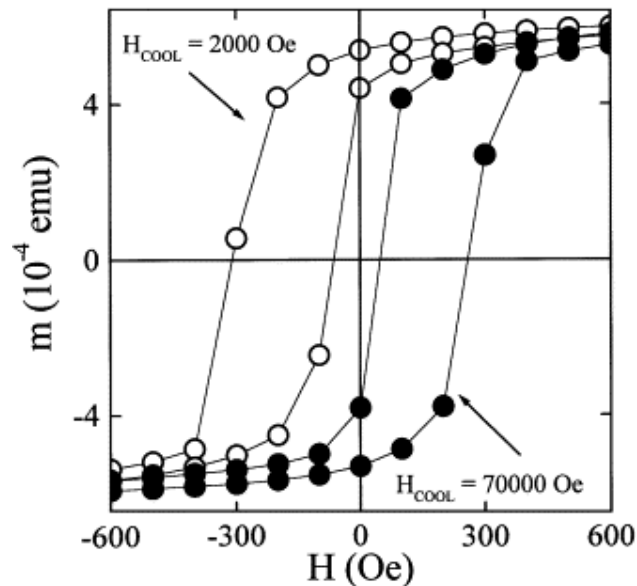


Figura 2.20: Medidas de M vs H em uma bicamada FeF_2/Fe realizadas em $T = 10$ K com campos de 2 e 70 kOe. Observa-se deslocamentos dos *loops* de histerese em sentidos opostos confirmando a dependência com o campo de resfriamento [135].

Modelos foram propostos na tentativa de explicar a origem do EB positivo e a maioria o relaciona com um acoplamento AFM entre os *spins* FM-AFM da interface [67,135]. Um modelo mais recente proposto por Billoni *et al.* (2013) tem atribuído o EB positivo, em sistemas de bicamadas magnéticas, à formação de paredes de domínio desordenadas na interface durante o resfriamento. Isso induz uma quebra de simetria do AFM e independe do tipo de acoplamento (FM ou AFM) na interface [139].

2.4. MAGNETIZAÇÃO REVERSA

Em regra, materiais PM, FM e ferrimagnéticos possuem magnetização positiva, enquanto materiais diamagnéticos, e também supercondutores, possuem magnetização negativa. Porém, em alguns casos, sistemas ordenados magneticamente podem apresentar magnetização negativa mesmo não sendo diamagnéticos. Embora já tenha sido previsto em 1948 por L. Néel, a primeira observação experimental desse fenômeno é datado de 1950 em ferritas com estrutura do tipo *espinélio* [30]. Outros trabalhos foram realizados no decorrer dos anos e mostraram que ele também pode ser observado em outros materiais [26,30,138,140–157]. Em particular, o grande número de trabalhos recentes reforçam a sua importância e a necessidade de uma abordagem física para o entendimento dos mecanismos que o envolvem [26,30,138,141–143,146–157]. Perante o exposto, as subseções seguintes destinam-se a elucidar os aspectos básicos acerca desse tema.

2.4.1. DEFINIÇÃO E PROTOCOLOS DE MEDIDA

Magnetização reversa (MR) pode ser entendida como a mudança no sinal da magnetização de positiva para negativa em uma medida de magnetização dc em função da temperatura. Usando as derivadas parciais da magnetização em função de H , a magnetização reversa dos materiais (inequação 2.16) pode ser diferenciada da magnetização negativa em diamagnéticos (inequação 2.17).

$$\frac{\partial M}{\partial H} > 0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial M}{\partial H} < 0 \quad (2.17)$$

A temperatura na qual ocorre a reversão da magnetização é chamada de temperatura de compensação (T_{comp}). Contudo, sua observação em uma $MvsT$ depende do campo magnético aplicado externamente e também se a coleta dos dados ocorre durante o resfriamento ou aquecimento. Nesse sentido, temos basicamente três tipos de protocolos de medidas de magnetização em função da temperatura: *zero field cooling* (ZFC), *field-cooled cooling* (FCC) e *field-cooling warming* (FCW). No protocolo ZFC a amostra é refrigerada a partir de uma temperatura acima da T_N ou T_C na ausência de um campo magnético externo até uma dada

temperatura, em seguida a medida é realizada durante o aquecimento sob a aplicação de um campo magnético constante. A medida que segue o protocolo FCC resfria a amostra sob a ação de um campo magnético externo realizando a medição simultaneamente. Já o modo FCW consiste em resfriar a amostra sob a ação de um campo magnético e realizar a medição durante o aquecimento ainda com o campo magnético aplicado. É muito comum encontrar na literatura a medida do tipo FCW chamada simplesmente de FC. Vários trabalhos mostram que a MR é mais observada em medidas que seguem os protocolos FCC e FCW, mas também é possível encontrá-la em medidas ZFC, e até mesmo em ambas curvas ZFC e FCW.

Apesar da facilidade de identificar uma amostra que apresenta MR através de suas medidas de $MvsT$, não podemos descartar a presença de artefatos que podem levar a interpretações totalmente equivocadas dos dados. É possível observar, a título de exemplo, MR em medidas com a magnetização remanente. Nela, a amostra é resfriada sob a ação de um campo magnético e a medida é realizada durante o aquecimento na ausência de campo magnético. Contudo, por se tratar de baixos valores de campos magnéticos, artefatos experimentais podem existir e levar a interpretações errôneas. A seção 3.3.3 apresenta uma discussão mais detalhada do artefato gerado por medidas magnéticas com baixos valores de campos magnéticos. Além desse, outros artefatos devem ser levados em consideração, por exemplo, em amostras policristalinas deve-se garantir que a amostra esteja bem fixa de modo a não girar fisicamente durante os processos de inversão do campo magnético aplicado externamente.

2.4.2. ESTRUTURA CRISTALINA, TIPO DO CRISTALITO E ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A observação da MR tem se mostrado altamente dependente da anisotropia magnética. Isso porque em sua ausência, quando a magnetização da sub-rede dominante é antiparalela ao campo magnético aplicado externamente, a magnetização da amostra gira para o mesmo sentido do campo aplicado. Dessa forma, conhecer as anisotropias magnéticas é um passo importante para compreender melhor o fenômeno de MR.

Dentre as anisotropias magnéticas, a magnetocristalina relaciona a direção de magnetização com a estrutura cristalina do material e sua origem está ligada a interação *spin-órbita*. Estruturas cristalinas formadas por átomos com orbitais que não são esfericamente simétricos, podem induzir o alinhamento dessas órbitas ao longo de determinados eixos

cristalinos. Assim, devido a interação *spin*-órbita, os *spins* também se orientam. Como consequência, são geradas direções de fácil magnetização.

Em materiais com tamanhos reduzidos ou filmes finos, a anisotropia magnética preponderante é conhecida como anisotropia de forma ou dipolar. Esse tipo de anisotropia surge das interações dipolares de longo alcance entre as partículas, e a direção do eixo de fácil magnetização passa a ser determinada pela forma dessas partículas. Na sobreposição de camadas AFM e FM a direção da magnetização é regida pela anisotropia de troca nas interfaces resultando em uma anisotropia unidirecional. A discussão detalhada de como todo o processo de fixação da magnetização ocorre, foi abordado detalhadamente na seção 2.3.

2.4.3. TIPOS DE ACOPLAMENTOS

Os resultados obtidos na literatura comprovam que a origem da MR está diretamente ligada aos acoplamentos existentes nas sub-redes magnéticas, as interfaces de camadas FM-AFM e também ao desequilíbrio entre os momentos orbitais e de *spin*. A seguir será realizada uma abordagem mais consistente para facilitar a compreensão dos mecanismos que envolvem a MR com uso de exemplos presentes na literatura.

2.4.4. ACOPLAMENTO DE TROCA NEGATIVO ENTRE SUB-REDES FM

Esse tipo de acoplamento ocorre em materiais que possuem sub-redes ferromagnéticas alinhadas antiparalelamente, a exemplo das ferritas com fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são íons metálicos 3d [30]. A título de exemplo tem-se o Co_2VO_4 e o Co_2TiO_4 que possuem estrutura *espinélio* inversa (*fcc*) com íons de cobalto distribuídos entre os dois sítios (tetraédrico e octaédrico) e apresentaram MR e EB [158,159]. Nessa situação, a MR é atribuída aos íons Co^{2+} (sítio A) e Co^{2+}/V^{4+} (sítio B) que possuem momentos alinhados antiparalelamente. Os momentos tetraédricos e octaédricos dos íons Co^{2+} são desiguais devido à atenuação ligeiramente diferente do momento orbital de Co^{2+} , nos dois sítios, em função da temperatura [158]. Toda essa explanação é realizada no âmbito da teoria de L. Néel, que também se mostra bastante adequada para explicar o MR na curva FC em outros materiais [160–162]. Ainda assim, há casos em que a frustração da estrutura magnética e uma dependência anômala com a temperatura em pelo menos uma das sub-redes deve ser considerada para satisfazer a inversão do sinal da magnetização espontânea [163–165].

Outro dado interessante, é que apesar de não ter sido observada MR em alguns trabalhos que envolvem filmes finos policristalinos de $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$, Rajeevan *et al.* (2011) a observaram em curvas ZFC no mesmo composto [166]. Embora os autores do trabalho não tenham apresentado uma explicação adequada para origem da MR, Kumar e Yusuf (2015) a atribuem ao alinhamento antiparalelo entre os momentos dos sítios octaédricos e tetraédricos e suas diferentes magnitudes e dependências com a temperatura [30].

Materiais com estrutura cristalina e propriedades magnéticas semelhantes aos das ferritas, a exemplo das granadas de ferro de terras-raras, também podem exibir características da MR. Hong *et al.* (2004), estudando o composto $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, mostraram a existência de uma T_{comp} nas curvas FC mesmo na ausência de magnetização negativa (Figura 2.21) [167]. De forma semelhante a abordagem dada em parágrafos anteriores, os autores afirmam que os momentos do Fe^{3+} e Tb^{3+} , alinhados antiparalelamente, possuem dependências distintas com a temperatura, originando a T_{comp} . Enquanto que a ausência de magnetização negativa pode ser causada por uma reorientação de *spin* (T_{RS}) do Fe^{3+} na T_{comp} . Comportamentos semelhantes foram observados em compostos similares [168,169]. Apesar destes trabalhos, autores tem mostrado que a dopagem com Bi nos compostos $\text{Tb}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Ho}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ leva ao surgimento da magnetização negativa nas curvas FC. Isso se deve a forte interação do Bi com os íons de Fe que impede qualquer rotação do momento iônico do Fe^{3+} [170,171]. Ademais, outros compostos do tipo granada também exibem MR [172,173].

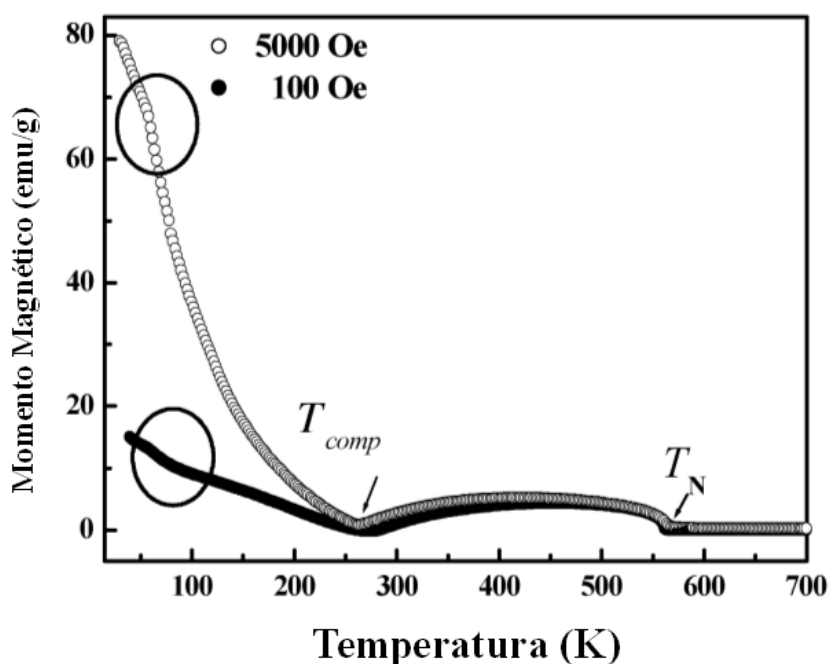


Figura 2.21: Medida que segue o protocolo FC em $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sob a ação de campos magnéticos (100 e 5000 Oe) evidenciando a T_{comp} mesmo na ausência de magnetização negativa. Adaptado da ref. [167].

Outras classes de compostos policristalinos também podem exibir MR. Mesmo assim, o pano de fundo de origem da MR consiste em ordenamentos antiparalelos das sub-redes e suas distintas dependências com a temperatura.

2.4.4.1. ACOPLAMENTO DE TROCA NEGATIVO ENTRE SUB-REDES AFM *CANTED*

A observação da MR em materiais do tipo perovskitas está predominantemente relacionada ao acoplamento antiparalelo de sub-redes AFM *canted* em sítios distintos [30]. Sistemas como RVO_3 ($R = La, Nd, Sm, Gd, Er$ e Y) cristalizam em uma estrutura ortorrômbica com o eixo c um pouco mais longo e exibem MR nas curvas FC e ZFC [174]. Em compostos onde as terras-raras possuem raios iônicos (La, Nd e Sm) maiores, a MR ocorre ao longo do eixo c ou até mesmo no plano ab . Enquanto para raios iônicos menores (Gd, Er e Y) MR ocorre ao longo do eixo a . No caso particular do YVO_3 a MR pode ser observada nos três eixos. Nesse composto o vanádio é o único íon magnético e coexiste com íons terras-raras magneticamente desordenados, assim a explanação proposta no tópico anterior (para as ferritas) torna-se inválida para explicar a MR. No $LaVO_3$ o AFM *canted* aparece devido a interação de troca antissimétrica DM abaixo da temperatura de ordenamento de *spin* ($T = 143$ K) [175]. Ao resfriar a amostra uma transição magnetostrictiva de primeira ordem ocorre em $T = 138$ K. Essa transição estrutural pode reverter a componente do momento de *spin canted* gerando a magnetização negativa abaixo dessa temperatura.

2.4.4.2. ACOPLAMENTO DE TROCA NEGATIVO ENTRE SUB-REDES FM/AFM-*CANTED* E PM

Sistemas que apresentam sub-redes FM/AFM-*canted* e PM em diferentes sítios cristalográficos podem apresentar MR pois o átomo PM pode experimentar um campo molecular negativo devido as demais sub-redes ordenadas FM/AFM-*canted* [30]. Monocristais de $La_{1-x}Gd_xMnO_3$ exibem MR nas curvas de $MvsT$ que seguem o protocolo FCC [176]. O momento FM surge devido ao AFM-*canted* dos íons de Mn sob a interação DM e a magnetização negativa surge das interações complexas do magnetismo $3d-4f$. Os *spins* de Gd são orientados antiparalelamente ao momento FM dos *spins* de Mn e a magnetização da rede pode ser aproximada considerando contribuições individuais dos sítios de Mn e Gd. O

resfriamento aumenta a magnitude dos *spins* de Gd ocasionando uma magnetização negativa em temperaturas mais baixas. A MR de outros compostos podem ser explicadas com a mesma abordagem [177–180].

No composto $\text{Bi}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_3$ a MR surge das diferentes dependências dos momentos Cr^{3+} e os $\text{Mn}^{3+/4+}$ *canted*. Abaixo de $T = 120$ K os momentos do Cr^{3+} são orientados antiparalelamente aos momentos $\text{Mn}^{3+/4+}$ com uma ordenação completa em temperaturas menores que 20 K [181].

A MR também está presente nas curvas FC do composto GdCrO_3 nanocristalino e na forma *bulk* [182–184]. No último caso, os momentos Cr^{3+} são inclinados devido a interação DM e a MR é atribuída as diferentes dependências com a temperatura dos íons de Cr e Gd acoplados antiferromagneticamente. É esperado que a sub-rede da terra-rara ordene em uma temperatura mais baixa que o metal de transição mostrando um comportamento magnético do tipo sub-rede fraca. Além disso, uma particularidade pode ser observada para esse composto em sua forma nanocristalina: duas T_{comp} na curva FCC (Figura 2.22). O comportamento *core-shell*, em que os momentos do Cr^{3+} na superfície se comportam de forma distinta dos que estão localizados na região mais interna do nanocristal, pode estar predominando e ser o responsável por isso [184,185]. Explicações semelhantes podem ser dadas a outros compostos para explicar a MR [186–190].

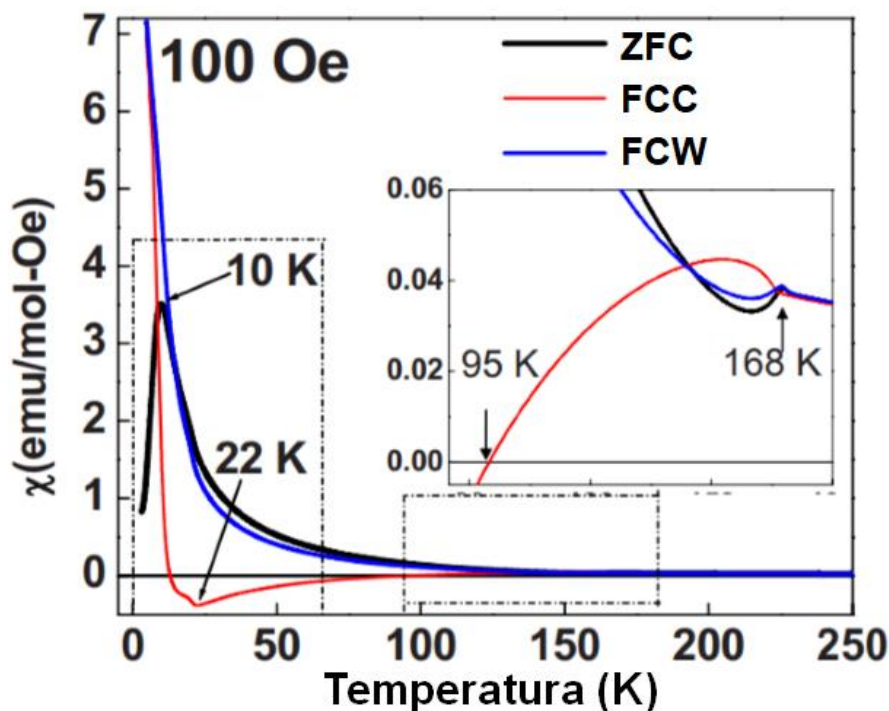


Figura 2.22: Medidas de magnetização em função da temperatura para o composto GdCrO_3 nanocristalino seguindo vários protocolos. A curva FCC exibe as duas T_{comp} . Adaptado da ref. [184].

2.4.4.3. DESEQUILÍBRIO DOS MOMENTOS ORBITAIS E DE *SPIN*

A MR pode ser observada em sistemas onde os momentos de *spin* e orbital de um íon ou átomo são antiparalelos. Compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_2$ monocristalinos e policristalinos exibem uma T_{comp} e magnetização negativa em curvas ZFC e FC [191–193]. Esses sistemas apresentam uma magnetização muito pequena na forma *bulk*. Isso ocorre porque os momentos magnéticos de *spin* e orbital dos íons Sm^{3+} são quase iguais em magnitude com um acoplamento de troca antiparalelo. Então, a MR passa ser atribuída a um conjunto de fatores: diferentes dependências de temperatura dos momentos de *spin* do Sm^{3+} e Gd^{3+} , o momento orbital do Sm^{3+} e os momentos devido aos elétrons de condução polarizados [194].

A MR também pode ser percebida em curvas FC de compostos policristalinos intermetálicos de $\text{SmNiAlH}_{1.17}$ em que os momentos de *spin* e orbital possuem um acoplamento AFM [191,195–197]. A dopagem leva a uma mudança estrutural com expansão e contração dos eixos *a* e *c*, respectivamente. Essa modificação desequilibra as contribuições orbital e de *spin* para o momento magnético do íon de Sm^{3+} originando a magnetização negativa [195].

2.4.4.4. ACOPLAMENTO DE TROCA NAS INTERFACES ENTRE FASES FM E AFM

A origem da MR está relacionada às diferentes dependências da magnetização em função da temperatura nas interfaces FM e AFM, com suas compensações ocorrendo em clusters e/ou interfaces [30]. Com campos magnéticos aplicados na direção do eixo de fácil magnetização, multicamadas de Ni-FeF_2 exibiram MR na curva FC [198]. Nelas, a camada de Ni é FM, enquanto a FeF_2 é AFM e a magnetização negativa só é observada para o caso em que o EB é positivo, que por sua vez só ocorre na aplicação de campos magnéticos de resfriamento suficientemente altos [198]. Em tal caso, a energia de Zeeman é grande o bastante para orientar os momentos AFM na direção do campo de resfriamento e a reversão do FM é governada pela competição entre a energia de Zeeman da camada FM e a energia de acoplamento interfacial AFM. Enquanto a primeira energia favorece um alinhamento paralelo ao campo de resfriamento, a segunda favorece um alinhamento antiparalelo. Em uma determinada temperatura, durante o resfriamento, o acoplamento interfacial supera a energia de Zeeman da camada FM causando a reversão espontânea da magnetização [198]. Outros compostos que possuem interfaces com fases FM e AFM e também apresentam MR apresentam abordagens semelhantes [199–201].

Em compostos onde seus íons podem estar desordenados em seus sítios cristalográficos, um ordenamento de curto alcance pode surgir formando pequenos *clusters* FM. Esse é o caso de amostras policristalinas de $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,4, 0,45$ e $0,5$), $\text{YCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,1$ e $0,2$) e $\text{YFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ em que a MR ocorre em curvas FC [202–205]. Isso é resultado de um estado fundamental ferromagnetismo fraco (WF) resultante de um acoplamento AFM *canted* devido as interações de troca do $M1\text{--O--}M1$, $M2\text{--O--}M2$ com a $M1\text{--O--}M2$ onde $M1$ e $M2 = \text{Cr, Mn e Fe}$. Além disso, a presença de *clusters* FM na matriz AFM pode fazer com que se assemelhem ao sistema *core-shell* com a MR motivada pela formação de interfaces FM-AFM [206].

2.4.4.5. MAGNETIZAÇÃO NEGATIVA EM OUTRAS SITUAÇÕES

Além das situações apresentadas até aqui, a magnetização negativa observada em alguns materiais ainda precisa de explicações mais precisas como é o caso do $\text{CuAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,6$), CoCr_2O_4 e CuFe_2O_4 [207–209]. Já para o sistema $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) a MR deve ser examinada com mais cuidado, pois os protocolos das medidas usam campos magnéticos de resfriamento muito baixos que podem causar a inserção de artefatos experimentais nos resultados [147].

Em compostos do tipo $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ e $\text{Sm}_{0,1}\text{Ca}_{0,84}\text{Sr}_{0,06}\text{MnO}_3$ nas formas nanoestruturadas e *bulk*, respectivamente, uma magnetização negativa é observada quando as amostras são resfriadas através das T_C 's com um campo magnético alto (~ 10 kOe) e são misturadas a óleo de querosene/silicone [210,211]. Um rápido congelamento das nanopartículas FM dentro de um sistema diamagnético global formado por óleo de querosene/silicone pode resultar nessa magnetização negativa.

Outra conjuntura em que o MR também está presente é no caso em que há uma distribuição não-homogênea do fluxo magnético na amostra. Esse caso foi observado em curvas de magnetização FC com um campo de 30 mOe em ligas policristalinas de PdFe [212]. Essa amostra possui uma fina camada superficial com uma T_C levemente diferente. O resfriamento da amostra através da T_C com um campo magnético externo muito pequeno leva a polarização do interior da amostra pela superfície acarretando na MR. A retirada da fina camada superficial leva a amostra a comporta-se como um ferromagnético comum.

2.5. ESTADO DA ARTE

O estudo das propriedades magnéticas em óxidos perovskita vem de longa data. Ortomanganitas, ortoferritas e ortocromitas, são exemplos da variedade de compostos que podem ser formados com essa estrutura devido a flexibilidade de sua composição catiônica. Com o decorrer dos anos, percebeu-se que essa flexibilização levaria a propriedades magnéticas específicas, tornando-os alvo de grande interesse científico. No caso particular das ortocromitas do tipo TRCrO_3 (TR = Dy, Nd e Pr), diversos trabalhos já foram publicados explorando suas possíveis combinações (dopagens) para entender suas propriedades físicas. A seguir faremos um detalhamento das principais descobertas para esses compostos e suas respectivas dopagens. Para facilitar e sistematizar o estudo, as dopagens desses materiais serão subdivididas em três grupos: (i) dopagens apenas no sítio A; (ii) dopagens somente no sítio B; (iii) dopagens simultâneas nos sítios A e B.

2.5.1. COMPOSTO NdCrO_3

O composto NdCrO_3 pode ser produzido por diversas rotas de síntese: reação do estado sólido [213], assistida por micro-ondas [214], co-precipitação [215], método de citrato [31], síntese hidrotérmica [216], síntese hidrotérmica modificada [217] e reação por combustão [218], são alguns exemplos. Em temperatura ambiente, ele apresenta simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ com $a = 5,430$, $b = 7,692$ e $c = 5,488$ Å e seu fator de tolerância de Goldschmidt é $t = 0,882$ [219–221]. Estudos das propriedades magnéticas nesse composto revelam duas transições AFM ($T_{N1} \sim 219$ K e $T_{N2} \sim 10$ K) e uma $T_{RS} \sim 37$ K [221–223]. A primeira T_N está associada ao ordenamento do metal de transição e a segunda ao da terra-rara. Para monocristais, variações pequenas dessas temperaturas podem ser encontradas [224]. Além disso, os trabalhos de Indra *et al.* (2016) e McDannald *et al.* (2016) evidenciaram a presença de EB negativo nesse composto [31,225]. Shanker *et al.* (2019) tem mostraram que nanopartículas desse composto apresentam magnetização negativa em uma curva ZFC para um campo magnético externo de 100 Oe, além da presença de EB e ferromagnetismo fraco evidenciados pelo deslocamento e presença de histerese em curvas de M vs H , respectivamente [226].

2.5.1.1. DOPAGENS NO SÍTIO A

Taguchi *et al.* (1995) relacionaram as mudanças nas propriedades estruturais estimuladas pela dopagem com as propriedades elétricas no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [227]. Nesse trabalho foi observada uma expansão da cela unitária à medida que se aumentava a quantidade de La. Consequentemente, essas expansões alteraram os comprimentos e ângulos de ligações do metal de transição com o oxigênio. Após esse trabalho, Chakraborty *et al.* (2006) tentaram resolver a estrutura magnética desse mesmo sistema ($x = 0,05, 0,1, 0,2$ e $0,25$) usando difração de nêutrons. Eles mostraram que o sistema possui um comportamento AFM tipo *G* abaixo de suas respectivas temperaturas de transição [228]. Além disso, não houve evidências de ordenamento magnético do momento de Nd^{3+} em medidas acima de $T = 12$ K [228]. Posteriormente, Du *et al.* (2010) e Selvadurai *et al.* (2016) estudaram o mesmo composto $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CrO}_3$ para $0 \leq x \leq 1$ e $0,85 \leq x \leq 1$, respectivamente [221,229]. Além de concordar com o trabalho de Taguchi *et al.* (1995), esses trabalhos verificaram que em curvas de M vs H em $T = 10$ K a magnetização é equivalente à soma de uma componente linear e uma pequena componente ferromagnética, que ocorre devido ao AFM *canted* presente nas amostras. O acréscimo de La leva a uma redução na interação Cr–Nd que resulta em uma elevação da T_N de 219,6 ($x = 0$) até 291,3 K ($x = 1$), e uma leve redução da T_{RS} [221]. Ainda, apesar de já ter sido observada por Khomchenko *et al.* (2008) no composto $\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{CrO}_3$, a MR também foi notada por Selvadurai *et al.* (2016) para concentrações de $x = 0,85$ e $0,9$ em curvas FCC com $H = 100$ Oe [229,230]. Khomchenko *et al.* (2008) sugere a que a MR tem sua origem em efeitos dos íons de Nd^{3+} paramagnéticos [230].

Palguez *et al.* (1984) estudaram a condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica na amostra $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CrO}_3$ calcinada em 1500 °C por 3h em atmosfera de ar [231]. Posteriormente, Hirota *et al.* (2002) demonstraram a possibilidade de obter o sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,25$) usando ácido cítrico em gel [232]. Nesse trabalho ainda ficou evidente que os tamanhos dos grãos, densidades e condutividade aumentaram com o acréscimo de Ca^{2+} . Nenhum dos dois trabalhos abordou as propriedades magnéticas desses materiais.

2.5.1.2. DOPAGENS NO SÍTIO B

Taguchi em uma sequência de trabalhos com os sistemas $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,6$), $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) realizados entre 1995 e 1997,

demonstrou que mesmo com a dopagem, a simetria (ortorrômbica) e grupo espacial (*Pnma*) são mantidos [220,233,234]. As distâncias médias entre os metais de transição e o oxigênio e os momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}) desses compostos demonstram que o Mn^{3+} e o Fe^{3+} estão em um estado de alto *spin*, enquanto o Co^{3+} , em baixa temperatura, está em estado de baixo *spin*.

Troyanchuk *et al.* (2004) mostraram que podia ser observada uma transição do estado AFM para o FM e uma magnetização negativa no sistema $NdMn_{1-x}Cr_xO_3$ ($x \leq 0,85$) [235]. Em outro trabalho, Troyanchuk *et al.* (2007) demonstraram, através da difração de nêutrons, que o composto $NdMn_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ possui componentes FM e AFM do tipo G [236]. No sistema $NdCr_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) investigado por Bora e Ravi (2014) também foram observados MR e um comportamento FM [237]. Essas amostras foram obtidas com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*. Nelas, a interação entre a componente ferromagnética dos íons de Cr^{3+} e os íons paramagnéticos de Nd^{3+} e Mn^{3+} sob a influência de um campo magnético interno causam a MR que foi observada em uma curva FC com campo de ≤ 1000 Oe para $x = 0,2$. Além disso, a T_{comp} diminui com o aumento do campo aplicado. Por sua vez, o comportamento FM é observado para $x \geq 0,3$ e explicado com base na interação de dupla troca entre as redes de $Cr^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$. Ainda no mesmo ano Bora e Ravi (2014) produziram o sistema $NdCr_{1-x}Mn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) através do método sol-gel. Nele, além da MR também foi observado o EB positivo e negativo [238].

Dando continuidade ao estudos de compostos similares, Bora e Ravi (2015) observaram MR e EB positivo e negativo no sistema $NdCr_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$) preparado pelo método sol-gel e obtido com simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm* [239]. O incremento de Fe^{3+} leva a aumento nos parâmetros de rede e da T_{comp} . A MR é causada pela competição entre os momentos paramagnéticos do Nd^{3+} e Fe^{3+} em um campo interno negativo e a componente FM causada pela inclinação dos momentos de Cr^{3+} . A reversão do sinal de EB coincide com a T_{comp} e ocorre devido competição entre os componentes em diferentes regiões de temperatura. Sharannia *et al.* (2017) usaram a difração de nêutrons e comprovaram um ordenamento magnético em temperatura ambiente além da observação da MR e EB positivo e negativo $NdFe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ [240].

2.5.1.3. DOPAGENS SIMULTÂNEAS NOS SÍTIOS A E B

Troyanchuk *et al.* (2000) pesquisando o composto $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Cr, Al, Ti, Nb) verificaram que a inclusão dos íons de Cr^{3+} podia levar a transições AFM-FM e metal-isolante [241]. Dando continuidade a esses estudos Troyanchuk *et al.* (2002) analisando o sistema $\text{Nd}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, estabeleceram um diagrama de fases magnéticas que continha os estados AFM ($x = 0$), misturado ($0,015 \leq x \leq 0,04$), ferrimagnético ($0,04 \leq x \leq 0,8$) e *spin glass* ($x = 1$) [242].

Liao *et al.* (2007) estudando o $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$ ($x \leq 0,3$) demonstraram que os parâmetros de rede, volume da cela unitária, comprimento da ligação B–O e ângulos da ligação B–O–B e T_C são reduzidos com o aumento de Nd [243]. Ademais, é sugerido que os momentos do Nd^{3+} tendem a alinhar paralelamente aos momentos do $\text{Mn}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ em baixa temperatura devido a mudança dos valores da magnetização de saturação quando comparados aos de mais alta temperatura.

2.5.2. COMPOSTO DyCrO_3

Podendo ser obtido por diversas rotas de síntese, o DyCrO_3 possui simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm* [31,214,244–248]. Os parâmetros de rede possuem valores em torno de $a = 5,263 \text{ \AA}$, $b = 5,520 \text{ \AA}$, $c = 7,552 \text{ \AA}$, com o fator de tolerância de Goldschmidt $t \sim 0,869$ [245,247]. Em relação as propriedades magnéticas, seu comportamento é predominantemente AFM com $T_{N1} \sim 146$ e $T_{N2} \sim 2,16 \text{ K}$, com um ferromagnetismo fraco sendo observado abaixo de T_{N1} [244,249]. Seu momento efetivo é de $8,88 \mu_B$ [246].

2.5.2.1. DOPAGENS NO SÍTIO A

McDannald *et al.* (2015) investigaram a natureza do magnetismo e as interações de troca no sistema $\text{Dy}_{0,7}\text{R}_{0,3}\text{CrO}_3$ (R=Y, Er, e Ho) [250]. Eles verificaram que os íons terras-raras tiveram um leve efeito na intensidade da interação simétrica de $\text{Cr}^{3+}\text{--}\text{Cr}^{3+}$, enquanto a interação antissimétrica $\text{Cr}^{3+}\text{--}\text{Cr}^{3+}$ permaneceu quase inalterada. No ano seguinte, McDannald *et al.* (2016) estudaram $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0, 0,33, 0,67$ e 1) e observaram EB negativo nas concentrações de $x = 0,33, 0,67$ e 1 com alterações nos valores da T_N e da T_{RS} [31].

2.5.2.2. DOPAGENS NO SÍTIO B

Nanopartículas de $\text{DyCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ e $0,1$) foram obtidas, usando o método de sol-gel, por Ahsan *et al.* (2018) [248]. Os resultados de DRX evidenciaram a formação de uma estrutura ortorrômbica com simetria $Pbnm$. Ademais, nenhum resultado relacionado às propriedades magnéticas é descrito.

2.5.3. COMPOSTO PrCrO_3

O PrCrO_3 em sua forma pura apresenta simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$. Seus parâmetros de rede possuem valores aproximados a $a = 5,4805(1) \text{ \AA}$, $b = 7,7153(1) \text{ \AA}$, $c = 5,4500(1) \text{ \AA}$ e $V = 230,45(1) \text{ \AA}^3$, com fator de tolerância de Goldschmidt $t \sim 0,954$ [245,251]. Além disso, pode ser sintetizado por diversas rotas: síntese hidrotérmica [216,245], síntese hidrotérmica modificada [217] e assistida por micro-ondas [214]. Nesse composto duas temperaturas de Néel podem ser identificadas ($T_{N1} \sim 240$ e $T_{N2} \sim 3 \text{ K}$) [223,251]. Porém, em um monocristal desse mesmo material, a T_{N1} é reduzida para aproximadamente 237 K [252].

2.5.3.1. DOPAGENS NO SÍTIO A

Yoshii e Nakamura (2000) relataram uma magnetização negativa para o $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ com uma $T_N \sim 261 \text{ K}$ e $T_{comp} \sim 163 \text{ K}$ [251]. No ano seguinte, Yoshii *et al.* (2001) obtiveram o sistema completo de $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) expondo que toda a série possui simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ e revelando uma redução do volume da cela unitária com o aumento de Pr [189]. Além disso, essas amostras exibiram um ordenamento AFM *canted* onde a T_N varia de 288 K ($x = 0$) a 240 K ($x = 1$) e a MR foi observada em concentrações que variam de $0,2 \leq x \leq 0,8$ para campos aplicados $\leq 5000 \text{ Oe}$ com uma $T_{comp} \lesssim 230 \text{ K}$. Mais recentemente Yoshii (2011) observou no mesmo sistema, mas com concentrações $0,7 \leq x \leq 0,85$, EB positivo e negativo dependente do campo magnético de resfriamento [253]. Esse fenômeno foi associado à magnetização reversa e depende do acoplamento entre o momento de Pr^{3+} e a componente Cr^{3+} ser paralela ou antiparalela [253].

Deng *et al.* (2015) demonstraram por difração de nêutrons e medidas de magnetização a presença de MR e EB positivo e negativo $\text{Y}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{CrO}_3$ [254]. Foi observada uma transição de fase magnética dependente do campo de resfriamento. Em medidas ZFC a estrutura de *spin*

do PrCrO_3 é dominante, enquanto que para curvas FC com $H = 100$ Oe a estrutura de *spin* dominante é a do YCrO_3 . Durán *et al.* (2018) estudaram as propriedades estruturais, térmicas e magnéticas do sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) [25]. Além de observar a MR e o EB, foi verificado que o aumento da quantidade de Pr eleva a T_N e a T_{RS} .

Huang *et al.* (2018) verificaram a presença de EB e MR na amostra de $\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{CrO}_3$ [26]. A MR é justificada pelo alinhamento antiparalelo dos momentos de Pr^{3+} e Cr^{3+} , enquanto o EB é atribuído a formação de diferentes estruturas magnéticas durante o processo de resfriamento com e sem campo magnético aplicado.

2.5.3.2. DOPAGENS NO SÍTIO B

Kumar *et al.* (2017) investigando o composto $\text{PrCr}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{O}_3$ verificaram que nenhuma transição estrutural é observada e a amostra cristaliza em uma simetria ortorrômbica com grupo espacial *Pnma* [255]. Por sua vez a inserção de Mn causou uma redução da T_N e um grande aumento no valor da magnetização. No mesmo ano, Kumar *et al.* (2017) estudaram o *strain* da energia de Urbach no sistema $\text{PrFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$), mas nenhum resultado magnético é relatado [256].

2.5.3.3. DOPAGENS SIMULTÂNEAS NOS SÍTIOS A E B

Raveau *et al.* (1997) mostraram que a inserção de íons de Cr^{3+} no composto $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ leva a uma transição metal-isolante e, em baixa temperatura, extingue o estado AFM e induz uma componente ferromagnética [257]. Damay *et al.* (1998) deram continuidade a estudos por difração de nêutrons em um composto similar ($\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$) e mostraram que, em baixa temperatura, uma carga ordenada distorcida foi substituída por uma fase ferromagnética [258]. Kumar e Mahendiran (2011) analisaram os efeitos magnetocalóricos em $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,96}\text{B}_{0,04}\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{e Ru}$) [259]. Os resultados magnéticos para a dopagem com Cr^{3+} estão em bom acordo com os trabalhos de Raveau *et al.* (1997) e Damay *et al.* (1998) [257,258].

Mais recentemente Huang *et al.* (2019) estudaram o composto $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ produzido pelo método sol-gel [260]. Eles verificaram que o aumento da quantidade de Fe^{3+} leva à supressão da MR e uma mudança do EB positivo para o negativo. Sendo que esse último diminui gradativamente com o aumento de Fe^{3+} e desaparece quando $x = 0,5$ [260].

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Esse capítulo está organizado de tal forma a ajudar o leitor a compreender todo o processo de obtenção e caracterização das amostras. A princípio é detalhada toda a rota de síntese e logo em seguida são apresentadas as técnicas e equipamentos usados para realizar a caracterização das amostras obtidas nesse trabalho.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na literatura é possível encontrar materiais com estrutura perovskita produzidos a partir de diferentes métodos de síntese: co-precipitação [261], sol-gel [138], síntese hidrotérmica [262], e reação do estado sólido [263]. Dentre eles, o método de co-precipitação tem sido amplamente utilizado por ser um método simples, que permite uma boa homogeneidade e propicia amostras com alto grau de pureza [264]. Devido a essas características esse método foi usado para a obtenção das amostras apresentadas nesse trabalho.

A Figura 3.1 ilustra todas as etapas seguidas no processo de obtenção das amostras. Nitrato de cromo ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de neodímio ($\text{N}_3\text{NdO}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de disprósio ($\text{DyN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de alta pureza, em quantidades previamente calculadas, foram dissolvidos em 20 mL de água destilada e submetidos a agitação constante em temperatura ambiente (Etapa 1). Em paralelo, outra solução foi produzida usando 1 g de NaOH e 20 mL de água destilada. Essa última solução foi adicionada à primeira lentamente, de modo a controlar e obter o pH 10 (Etapa 2). Após essa etapa a solução foi colocada em tubos de ensaio e rotacionada na centrífuga a uma velocidade 4000 r.p.m por 10 minutos sendo, logo em seguida, submetida a ultrassom durante 5 minutos (Etapa 3). Esse processo de lavagem (Etapa 3) foi repetido 5 vezes de modo a minimizar a presença de íons de Na^+ . A etapa posterior consistiu no processo de secagem submetendo a solução a uma temperatura de 50 °C por 72 horas (Etapa 4). Ao término desse período a amostra foi macerada, transformando-a em um pó que em seguida foi submetido a um tratamento térmico de 700 °C com um tempo fixo de 6 horas (Etapa 5).

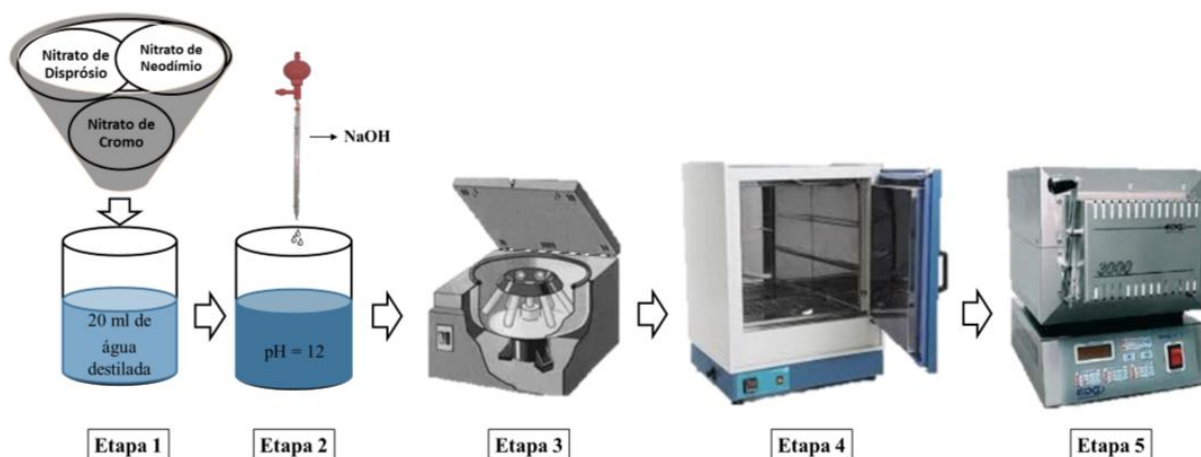


Figura 3.1: Imagem ilustrativa das etapas de preparação das amostras. O processo consiste basicamente na mistura e agitação de sais de partida em água destilada seguido da adição de uma base para o controle do pH, resultando na obtenção de um precipitado que é lavado e calcinado para a formação do material desejado [264].

3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Baseado no fenômeno de difração de ondas eletromagnéticas, a difratometria de raios X é uma técnica bastante utilizada para caracterizar estruturas cristalinas e moleculares [265,266]. Nessa técnica, quando o feixe de raios X incide em um cristal, ocorrem interferências construtivas e destrutivas que dependem do arranjo atômico do material analisado. Essa dependência gera um padrão de difração específico que funciona como uma espécie de “impressão digital” que reflete as características físico-químicas daquele composto. A partir disso, uma identificação precisa da fase cristalina pode ser realizada comparando o difratograma experimental com um difratograma de um banco de dados, a exemplo da biblioteca JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [267]. Além de possibilitar a identificação, essa técnica também permite extrair diversas informações acerca dos compostos: grau de perfeição [268], tamanho médio dos cristalitos [269], transições e quantificações de fases [270,271]. Um melhor entendimento das potencialidades da técnica perpassa pela compreensão de aspectos básicos e complexos que vão desde a produção dos raios X à construção de um padrão simulado para extração de informações (refinamento Rietveld).

3.2.1. FUNDAMENTOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em um difratômetro convencional o método de geração de raios X é baseado na colisão de um elétron com alta energia (proveniente do cátodo) em um alvo metálico (ânodo) e ocorre

no interior de um tubo sob atmosfera de vácuo. Nesse processo, os elétrons são acelerados em direção ao ânodo por meio da aplicação de uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, gerando dois tipos de raios X. O primeiro, que pode ser observado na Figura 3.2(a), ocorre quando o elétron de alta energia (proveniente do cátodo) colide e remove um elétron do átomo do ânodo, criando uma vacância em uma camada. Essa vacância é preenchida por um elétron de uma camada mais externa que, automaticamente, libera um fóton de raios X cuja energia corresponde à diferença entre as duas camadas. Sabendo que as diferenças de energia entre as camadas dependem do elemento atômico, são gerados raios X com comprimentos de onda específico para cada alvo [272]. O segundo tipo de raios X, é resultado da desaceleração do elétron enquanto penetra o ânodo gerando um espectro contínuo de raios X (Figura 3.2(b)). Essa radiação também é conhecida por radiação de frenamento ou Bremsstrahlung [265,273].

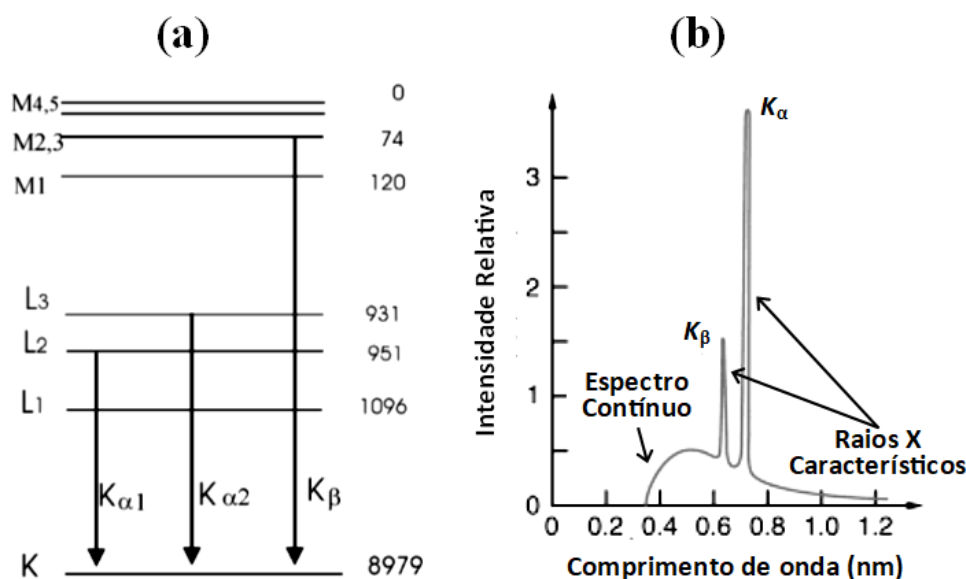


Figura 3.2: (a) Diagrama de níveis mostrando as principais transições que ocorrem no processo de geração de raios X característico para o Cu. Os valores de energia à direita estão em unidades de eV. (b) Espectro de raios X para um alvo, onde pode-se observar o espectro contínuo e os raios X característicos.

Ao sair do tubo, esses raios X policromáticos são colimados e direcionados para a amostra, que é constituída de planos atômicos uniformemente repetidos [267]. A interação existente entre a radiação e os planos atômicos podem criar feixes de raios X transmitidos, refratados, espalhados, absorvidos e difratados de acordo com a lei de Bragg (Equação 3.1). Vale ressaltar que entre a amostra e o detector pode existir um monocromador que restringe a radiação para uma faixa de comprimento de onda específica. Isso pode minimizar, por exemplo, efeitos de fluorescência que podem ocorrer e mascarar a linha de base (*background*) da medida de DRX. A Figura 3.3 ilustra o fenômeno de DRX considerando a dependência com o ângulo

de incidência (θ) e distância interplanar (d), evidenciando que as ondas difratadas pelos planos cristalográficos devem estar totalmente em fase para que, segundo Bragg, ocorra interferência construtiva.

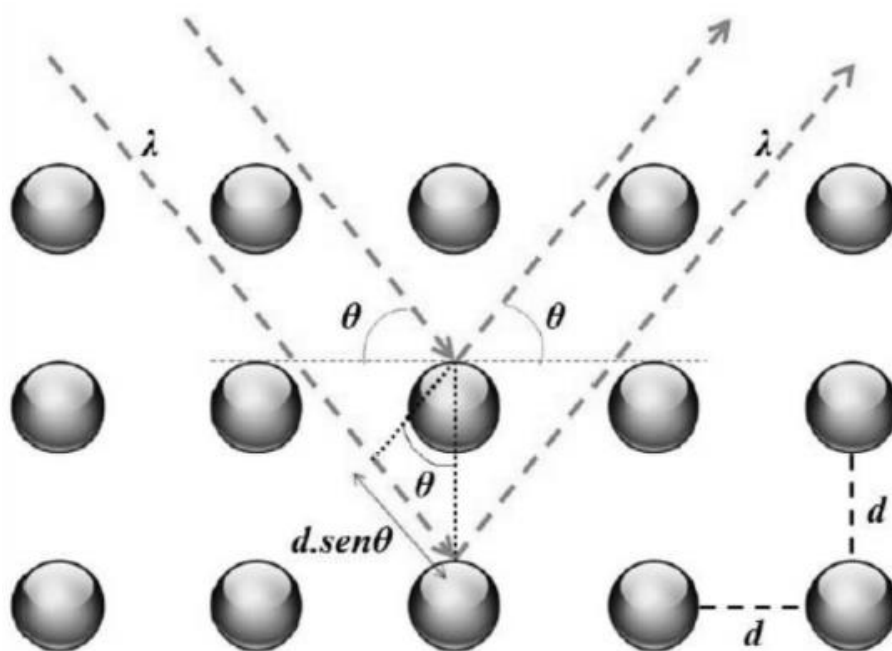


Figura 3.3: Fenômeno de difração de raios X segundo Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda. Os ângulos dos feixes de raios X difratados dependem do arranjo atômico presente na rede cristalina do composto e seus fótons são “contados” por um detector que envia a informação para um *software* específico convertendo-a em um difratograma usual.

As medidas de DRX desse trabalho foram realizadas usando o difratômetro Panalytical EMPYREAN configurado com geometria Bragg-Brentano e tubo de raios X de Cu com comprimento de onda de $1,54056 \text{ \AA}$, localizado no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo na Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho em Itabaiana/SE. O tubo foi submetido a uma tensão e corrente de 40 kV e 40 mA , respectivamente, e os resultados foram coletados num intervalo angular 2θ de 20 a 70° com passo de $0,013^\circ$. As fases cristalinas foram identificadas por meio de comparação dos padrões de difração

experimentais com os padrões existentes em um banco de dados da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3.2.2. REFINAMENTO RIETVELD

Criado por Hugo M. Rietveld em 1969, o método de refinamento Rietveld é bastante aplicado a padrões de difração em pó permitindo a extração de informações (quantificação de fases, parâmetro de rede, fator de ocupação etc.) para a caracterização de materiais cristalinos [274]. De forma geral, esse método calcula as dimensões da cela unitária e os parâmetros de deslocamentos atômicos e térmicos para determinar as posições e as intensidades dos picos de difração [275]. O método minimiza R (equação 3.2), que é a soma das diferenças ponderadas e quadradas entre intensidades observadas e calculadas em cada ponto em um padrão DRX, usando o método de mínimos quadrados [276].

$$R = \sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2 \quad (3.2)$$

em que $y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ são as intensidades observadas e calculadas em um ponto i , w_i é o peso atribuído a cada intensidade. A intensidade calculada ($y_i(calc)$) em cada ponto leva em consideração diversos parâmetros que envolvem o somatório do *background* e todas as reflexões de Bragg próximas (equação 3.3).

$$y_i(calc) = S \sum_k (p_k L_k |F_k| G(\Delta\theta_{ik}) P_k) + y_i(bkg) \quad (3.3)$$

onde S é o fator de escala da fase específica, p_k é o fator de multiplicidade, L_k é a função Lorentz e polarização para a i -ésima reflexão de Bragg, F_k é o fator de estrutura para uma reflexão específica de uma fase, $G(\Delta\theta_{ik})P_k$ é a função perfil de reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, θ_{ik} é o ângulo de Bragg para a k -ésima reflexão e $y_i(bkg)$ é o *background* refinado. Todos esses parâmetros podem ser ajustados por meio de *software* para a construção de um padrão de DRX simulado. A evolução do refinamento pode ser acompanhada por meio de parâmetros de confiança que representam a qualidade do ajuste, são eles: R_{wp} (qualidade do refinamento realizado), R_{exp} (máximo de qualidade esperado do refinamento) e S (qualidade do ajuste) [277].

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

$$R_{exp} = 100 \left(\frac{N-P}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.6)$$

onde N é o número de pontos considerados e P o número de parâmetros refinados.

A largura do pico, que é um outro dado simulado pelo refinamento Rietveld, é obtido a partir de uma função perfil (equação 3.7). Ela descreve a dependência da largura dos picos de difração em função do ângulo de espalhamento considerando também os efeitos do tamanho da partícula [274].

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (3.7)$$

onde U , V e W são parâmetros da largura a meia altura ajustáveis durante o refinamento.

Usando informações da largura a meia a altura dos picos de difração, a literatura tem mostrado diversos métodos que permitem o cálculo do tamanho da partícula. Dentre eles, o uso de duas equações têm se destacado: Scherrer (equação 3.8) e Williamson-Hall (equação 3.12) [278,279].

A equação de Scherrer, apresentada pela primeira vez por Paul Scherrer em 1918, relaciona a largura e a posição dos picos de difração para a obtenção do tamanho das partículas [278].

$$\mathcal{D} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.8)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura a meia altura do pico, θ é a posição do pico e k é a constante de Scherrer que depende da forma e distribuição dos tamanhos dos cristalitos. Langford e Wilson exibem uma relação mais detalhada dos possíveis valores de k [280]. Deve-se salientar ainda que a largura do pico de Bragg presente na equação 3.8 depende de efeitos instrumentais e da própria amostra. Para mensurar essa contribuição

instrumental, é necessário medir uma amostra padrão (LaB₆, por exemplo) e, usando a equação 3.9, determinar o valor real da largura do pico de difração da amostra [279].

$$\beta^2 = \beta_{\text{experimental}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2 \quad (3.10)$$

Apesar de também relacionar a largura e a posição dos picos de difração com o tamanho das partículas, o método de Williamson-Hall (W-H) incorpora as deformações originadas de imperfeições e distorções do cristal (equação 3.11). Enquanto a equação de Scherrer descreve o tamanho da partícula em função do inverso de $\cos \theta$, esse outro método varia com a $\tan \theta$. Essa diferença, ainda que sutil, permite identificar e quantificar as contribuições da redução do tamanho da partícula e do *microstrain*, ou microdeformação, para o alargamento do pico de difração [279]. Ainda, considerando a microdeformação nula é demonstrado que a equação de Scherrer torna-se a equação de Williamson-Hall.

$$\varepsilon \approx \frac{\beta_S}{\tan \theta} \quad (3.11)$$

onde ε é o *microstrain* e β_S é largura do pico de difração devido ao *microstrain*.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3.12)$$

3.3. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Nesse trabalho, a caracterização magnética foi feita com medidas de M vs T nos modos ZFC e FC e medidas de M vs H . Elas foram realizadas em dois equipamentos: *Magnetic Property Measurement System* (MPMS[®]3) do tipo *Superconducting quantum interference device* (SQUID) e o *Physical Property Measurement System* (PPMS[®]), ambos fabricados pela *Quantum Design*. Esses dois equipamentos pertencem ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Nas subseções seguintes é feita uma abordagem sucinta, mas fundamental, para a compreensão e correta interpretação dos fenômenos físicos presentes nesses dois dispositivos e nos resultados desse trabalho.

3.3.1. MAGNETÔMETRO SQUID

Os magnetômetros SQUIDs são dispositivos altamente sensíveis que detectam fluxo magnético. Sua supercondutividade combina aspectos básicos do efeito Meissner e a junção Josephson [281]. Meissner e Ochsenfeld (1933) observaram que nenhum campo magnético fraco podia penetrar o interior de um supercondutor abaixo de uma temperatura crítica, enquanto Josephson (1962) propôs que é possível o tunelamento coerente de pares de Cooper entre dois supercondutores que formem uma junção com uma separação muito pequena [282,283]. Abaixo de um valor crítico de corrente o tunelamento dos pares produz uma supercorrente e não há tensão entre as junções, porém para valores acima da corrente crítica uma tensão é produzida. Essa variação da corrente crítica relaciona-se com a variação do fluxo magnético permitindo obter informações de uma amostra submetida a um campo magnético [281].

3.3.2. *PHYSICAL PROPERTY MEASUREMENT SYSTEM* (PPMS)

Baseado em um crio-magneto supercondutor, o PPMS é um equipamento capaz de medir várias propriedades físicas da matéria, como a resistividade elétrica, calor específico susceptibilidade magnética, etc [284]. No caso do magnetismo, o equipamento usado nesse trabalho, podia produzir campos magnéticos de até 9 T em uma escala de temperatura que vai de 1,8 a 400 K, mas podendo chegar a uma temperatura mínima de 0,35 K usando ^3He [284]. Devido a sua versatilidade, o equipamento é extensivamente usado por diversos grupos de pesquisa.

3.3.3. USO DO SQUID E PPMS EM BAIXOS CAMPOS MAGNÉTICOS

Deve-se frisar que ambos equipamentos, SQUID e PPMS, usam um solenoide supercondutor para geração de campo magnético. Isso implica que algumas dificuldades podem ocorrer principalmente na aplicação e detecção de campos magnéticos próximos de zero. Um desses problemas é a remanência do magneto, que ocorre quando são aplicados valores de campos magnéticos suficientemente altos. Nesse caso, após a redução do campo para próximo de zero, algumas linhas de campo ainda permanecem no magneto e criam um pequeno campo magnético que poderá ser confundido com sinal magnético da amostra. Esse efeito é bem

conhecido na literatura e o próprio fabricante do equipamento, *Quantum Design*, relata por meio de notas de aplicações (1500-011 e 1070-207) apresentando formas de mitigá-lo.

Uma das principais consequências imediatas do efeito de remanência do magneto é o deslocamento do campo magnético exibido numa curva de histerese, que por sua vez depende do histórico do imã, isto é, se o valor do campo magnético está aumentando ou diminuindo. Esse deslocamento origina uma aparente coercividade negativa para a amostra. A Figura 3.4 ilustra a curva de histerese de um material ferromagnético (Figura 3.4(a)), cujos ramos 1 e 2 seguem o sentido anti-horário, e de um material magneticamente reversível (Figura 3.4(b)) com efeitos de remanência do magneto.

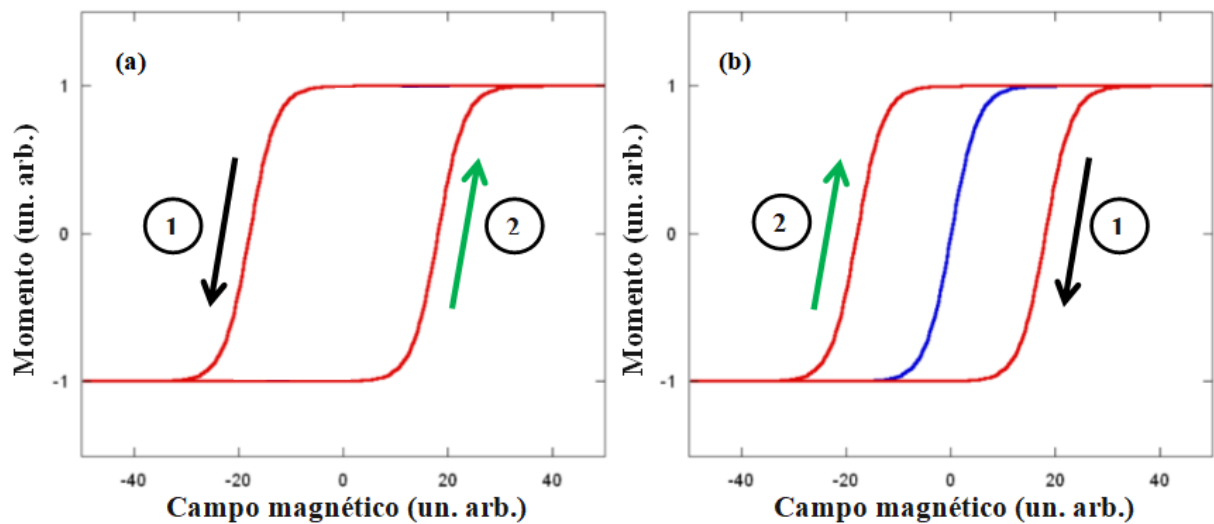


Figura 3.4: Ilustração das curvas de histerese de um material (a) ferromagnético sem a influência da remanência do magneto, apresentando o *loop* de histerese no sentido anti-horário, e de um material (b) magneticamente reversível. Em azul está a curva quando não há influência da remanência do magneto e em vermelho é mostrado o ciclo de histerese com os ramos 1 e 2 invertidos, resultado da remanência do magneto. Adaptado da nota de aplicação 1070-207 da *Quantum Design*.

Uma forma alternativa para se determinar o campo magnético real da amostra retirando a contribuição da remanência do magneto, é medir uma amostra padrão puramente PM e considerar a equação 3.7.

$$\text{Erro do campo} = (\text{Campo real da amostra}) - (\text{Campo observado}) \quad (3.7)$$

Para as medidas realizadas nesse trabalho, em que alguns fenômenos físicos apresentaram valores extremamente baixos, essa correção passa a ser fundamental pois permite uma correta interpretação dos resultados. A Figura 3.5 é um exemplo de uma medida da amostra padrão de paládio (Pd) puramente PM seguindo as mesmas condições e protocolos usados nas

medidas dos sistemas explorados nesse trabalho. Por meio dessa e de outras medidas do Pd, foi possível estimar a contribuição da remanência do magneto e corrigir os valores de H_{EB} e H_C apresentados nesse trabalho.

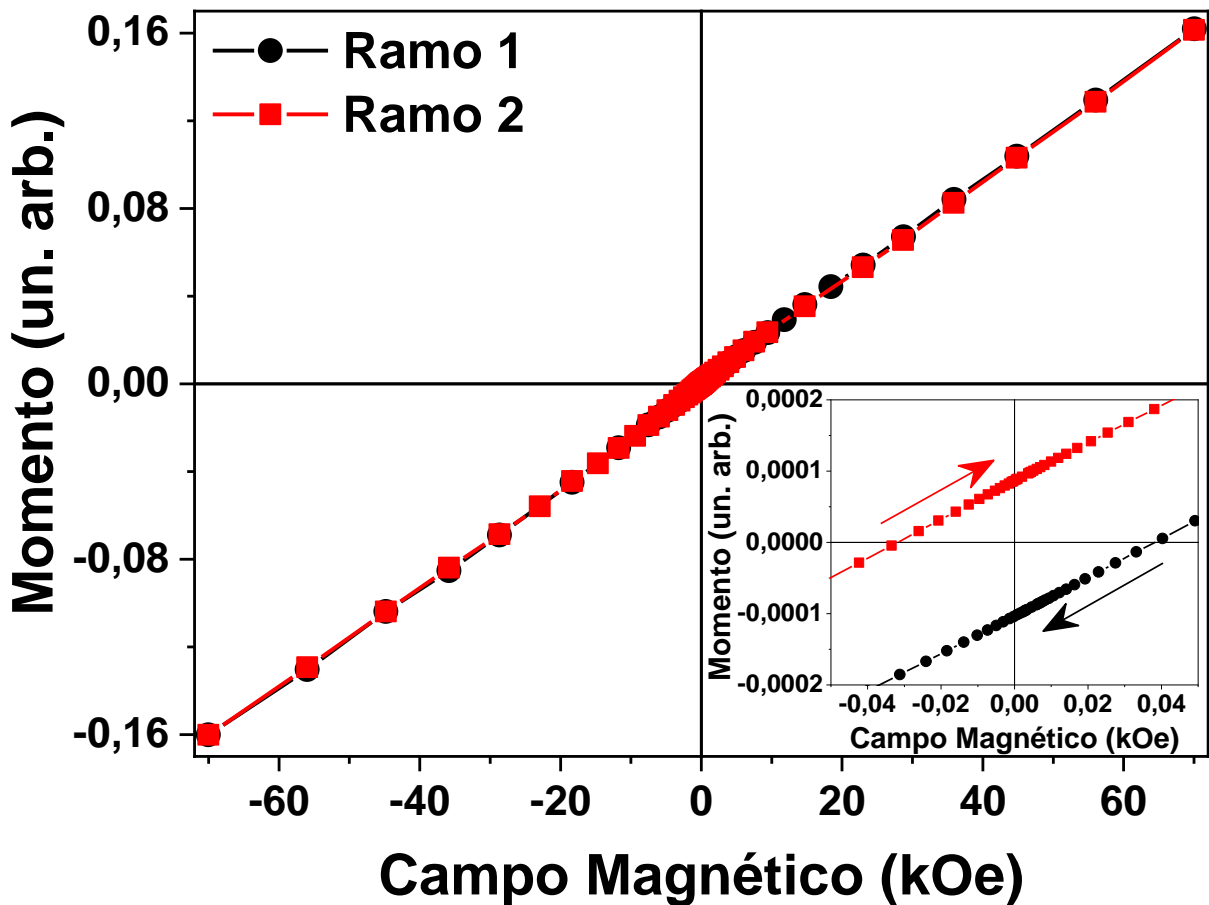


Figura 3.5: Medida de M vs H do Pd padrão em $T = 2$ K em que foi aplicado um campo magnético de resfriamento de $H = 100$ Oe. O detalhe na figura exibe o ciclo de histerese no sentido horário ocasionado pela remanência do magneto. Essa medida foi realizada no SQUID pertencente ao Laboratório Multiusuário de Magnetismo localizado no CBPF.

3.4. DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO (XMCD)

Quando duas amostras (magnética e não magnética) são atravessadas por feixes de raios X circularmente polarizados, observa-se que seus coeficientes de atenuação (μ) são distintos. Então, a amostra magnética terá um μ maior ou menor, a depender do estado da polarização [285]. Então, podemos afirmar que o XMCD nada mais é que a diferença entre dois espectros de absorção raios X (XAS) obtidos com polarizações opostas [285]. Um exemplo de medida de XMCD pode ser observada na Figura 3.6.

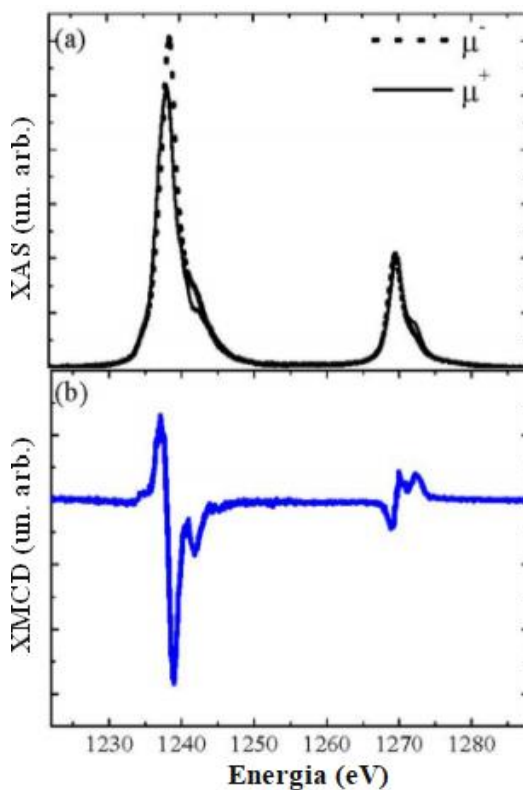


Figura 3.6: (a) Medidas de XAS realizadas nas bordas $M_{4,5}$ do Tb com polarizações circulares à direita (μ^+) e à esquerda (μ^-) realizadas em $T = 5$ K com um campo magnético externo aplicado de 50 kOe. (b) Em azul, está a medida XMCD que é resultada da subtração das outras duas curvas. Adaptado da ref. [286].

Os primeiros trabalhos que investigaram o dicroísmo magnético eram estudos teóricos realizados em 1975 e 1985. O primeiro, feito por Erskine e Stern (1975) mostrou que o dicroísmo circular magnético de raios X podia ser determinado em metais de transição pela técnica de absorção de raios X polarizando-os circularmente a esquerda e a direita [287]. O segundo, executado por Thole *et al.* (1985) previu que poderia haver um forte dicroísmo magnético nos espectros de absorção de raios X das terras-raras [288]. Apesar disso, apenas no ano seguinte Vander Laan *et al.* (1986) demonstraram experimentalmente o dicroísmo magnético nas bordas de absorção $M_{4,5}$ do Tb em um monocristal com estrutura do tipo granada de ferro e térbio (TbIG) [289]. Daí em diante diversos trabalhos teóricos e experimentais foram realizados e ajudaram a consolidar a técnica XMCD como alternativa eficiente para a medição de momentos magnéticos locais nos compostos [290–294].

Os espectros de XAS e XMCD desse trabalho foram obtidos em diversas temperaturas com um campo aplicado de 4 T nas bordas $L_{2,3}$ do Cr e $M_{4,5}$ do Nd usando as linhas PGM e XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, Brasil.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute todos os resultados obtidos por meio das técnicas experimentais aplicadas à caracterização das amostras produzidas nesse trabalho. Os resultados foram divididos em duas subseções de acordo com os sistemas trabalhados: $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$, e $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$, todos com concentrações de $0 \leq x \leq 1$.

4.1. AMOSTRAS DE $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$

Padrões de DRX experimentais e calculados de algumas amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ são exibidos na Figura 4.1. Os demais padrões foram omitidos para facilitar a visualização dos picos. Todas medidas foram realizadas em temperatura ambiente e confirmam, para todas as amostras, a formação da estrutura do tipo perovskita com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ para a amostra com $x = 0$ e $Pnma$ para as demais. Um indício dessa mudança estrutural é a alteração gradativa das posições e intensidades dos picos com a variação de x . Essas alterações podem ser detectadas mais facilmente na região entre 30 e 35° da Figura 4.1, ou até mesmo observando a Figura 4.2(a). Além disso, não foram observados indícios da presença de fases secundárias em todo o sistema. Os fatores de confiança (R_p , R_{wp} e S) certificam que os dados extraídos do refinamento Rietveld são confiáveis [277]. O fator S , por exemplo, varia entre 1,01 e 1,58 para todas amostras refinadas que confirmam bons ajustes. Todos esses parâmetros podem ser visualizados na Tabela 4.1.

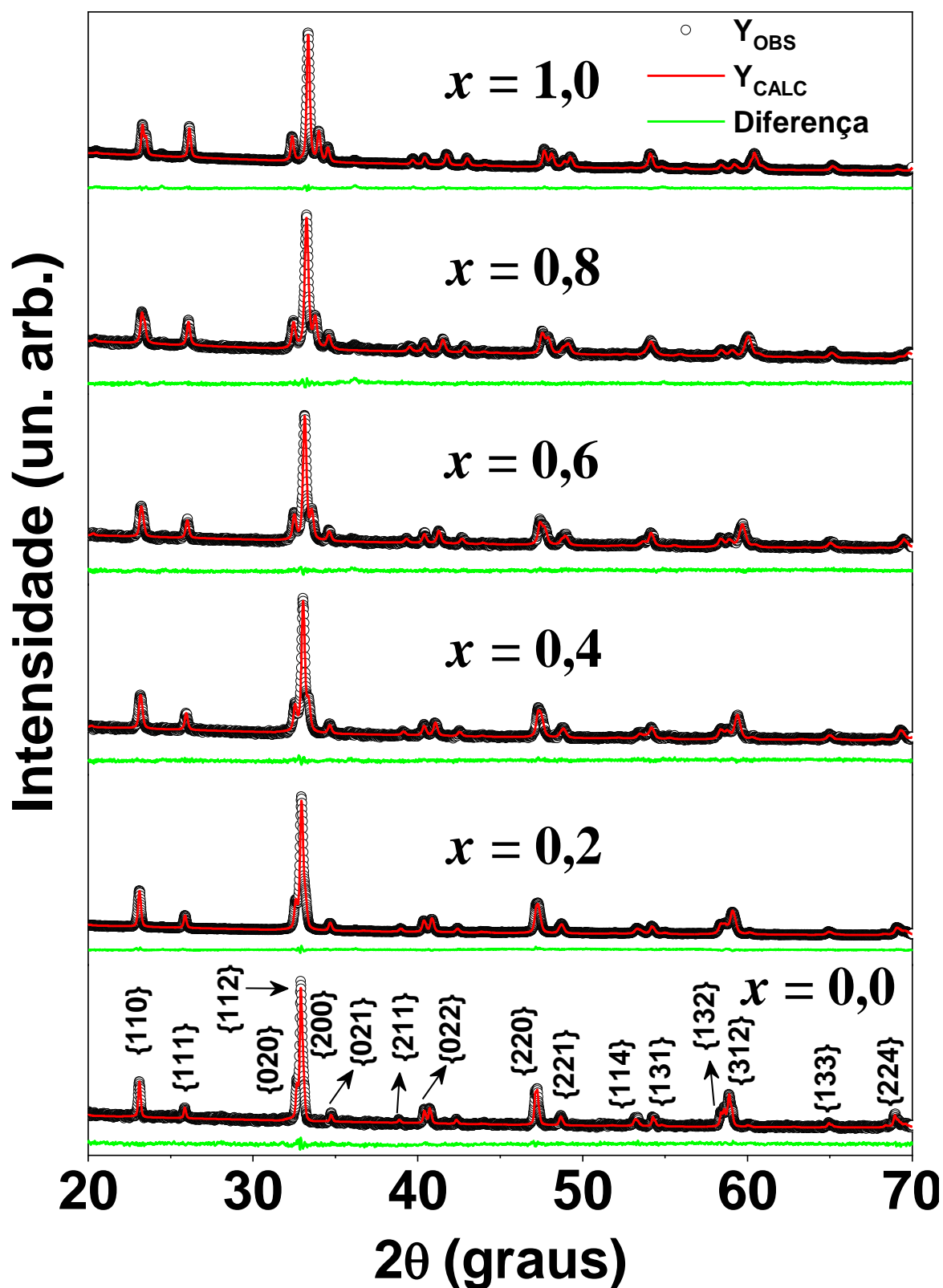


Figura 4.1: Padrões de DRX do composto $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). O padrão calculado (Y_{CALC}) é representado pela linha vermelha, enquanto que os dados experimentais (Y_{OBS}) são representados pelo círculo preto. A linha verde é a diferença entre Y_{CALC} e Y_{OBS}

A Figura 4.2(a) é uma ampliação da Figura 4.1 detalhando o pico de DRX mais intenso, o qual pertence à família de planos $\{112\}$. Nesse resultado é evidenciado o deslocamento do pico em função da dopagem indicando alterações nos parâmetros de rede que são melhores ilustrados na Figura 4.2(b). Essas mudanças são consequências de distorções provocadas na estrutura cristalina, que por sua vez é causada pela diferença de raios iônicos entre os dopantes. O Dy^{3+} ($r_{\text{Dy}^{3+}} = 1,083 \text{ \AA}$) possui um raio iônico menor que o do Nd^{3+} ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,163 \text{ \AA}$), com isso, apesar de verificar um suave aumento do parâmetro de rede b , os demais parâmetros decrescem com o aumento da concentração de Dy^{3+} [295]. Os valores dos parâmetros de rede para os extremos (DyCrO_3 e NdCrO_3) são próximos aos relatados na literatura de acordo com as referências [247] e [219], respectivamente. Apesar das mudanças nos parâmetros de redes serem sutis, uma contração do volume da cela unitária com o aumento da concentração de Dy^{3+} é mais evidenciado. Além disso, a substituição de íons com raios iônicos distintos, leva a uma mudança gradual do fator de tolerância de Goldschmidt de $t = 0,869$ à $t = 0,882$ para as amostras com $x = 0$ e $x = 1$, respectivamente [221,245]. Todos os dados extraídos a partir do refinamento Rietveld são exibidos em detalhes na Tabela 4.1.

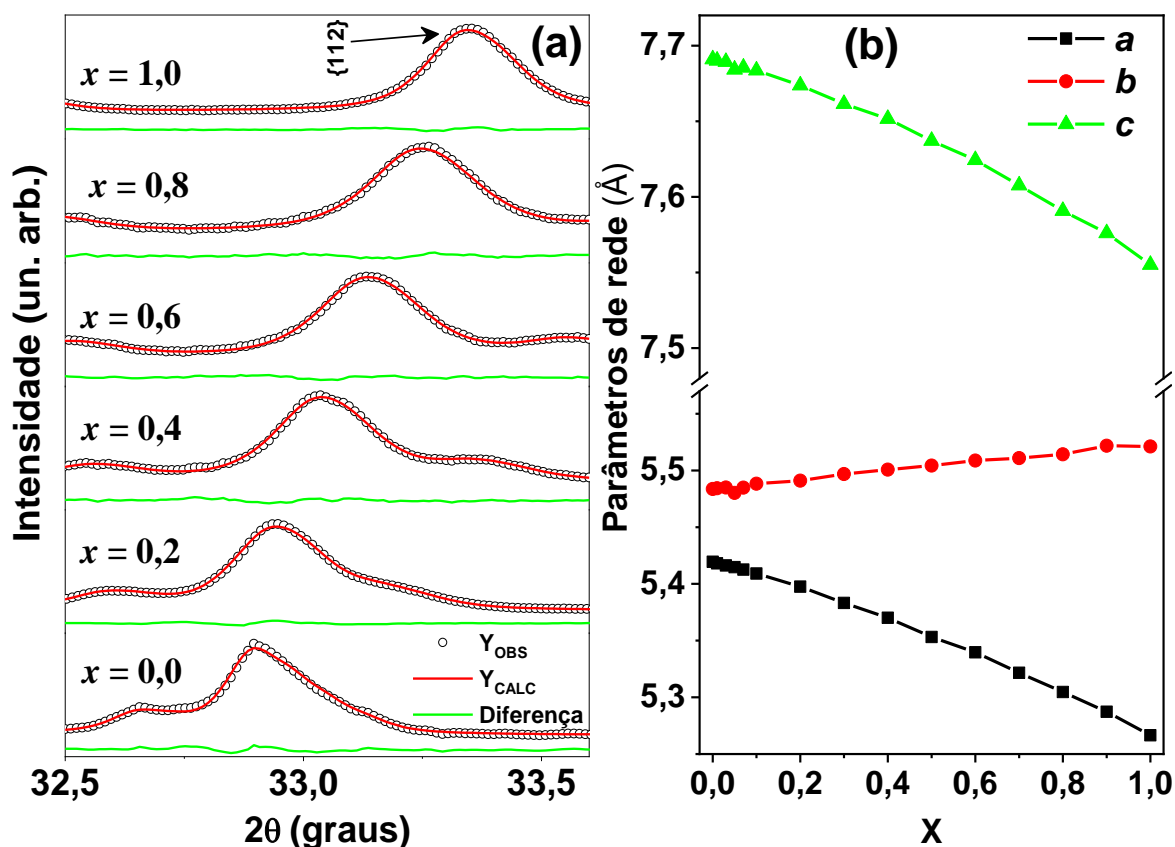


Figura 4.2: (a) Ampliação dos padrões de DRX para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), exibindo o pico mais intenso ($32,5 \leq \theta \leq 33,6^\circ$) referente à família de planos cristalinos $\{112\}$; (b) Parâmetros de rede extraídos por meio do refinamento Rietveld.

Tabela 4.1: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$.

	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	R_p (%)	R_{WP} (%)	S
	a	b	c				
$x = 1,00$	5,2665(1)	5,5211(1)	7,5551(1)	219,679	1,29	1,71	1,10
$x = 0,90$	5,2873(1)	5,5218(1)	7,5760(1)	221,184	1,31	1,78	1,48
$x = 0,80$	5,3047(3)	5,5142(3)	7,5908(5)	222,040	1,84	2,44	1,01
$x = 0,70$	5,3216(3)	5,5109(3)	7,6076(4)	223,107	2,20	3,13	1,11
$x = 0,60$	5,3397(3)	5,5087(3)	7,6244(5)	224,270	2,55	3,21	1,01
$x = 0,50$	5,3532(2)	5,5043(2)	7,6371(2)	225,032	1,51	1,90	1,51
$x = 0,40$	5,3701(3)	5,5007(3)	7,6516(4)	226,023	2,63	3,34	1,02
$x = 0,30$	5,3832(1)	5,4968(1)	7,6615(1)	226,707	1,43	1,80	1,26
$x = 0,20$	5,3976(1)	5,4910(2)	7,6737(2)	227,435	1,63	2,00	1,58
$x = 0,10$	5,4091(1)	5,4883(1)	7,6836(1)	228,101	1,66	2,08	1,28
$x = 0,07$	5,4126(3)	5,4849(3)	7,6855(5)	228,164	2,94	3,68	1,12
$x = 0,05$	5,4147(3)	5,4802(4)	7,6842(5)	228,018	3,27	4,14	1,26
$x = 0,03$	5,4163(2)	5,4850(2)	7,6893(3)	228,437	2,59	3,36	1,04
$x = 0,01$	5,4181(2)	5,4843(2)	7,6901(3)	228,507	2,76	3,46	1,03
$x = 0,00$	5,4195(2)	5,4837(2)	7,6910(3)	228,568	3,35	4,50	1,08

Com as informações obtidas do refinamento Rietveld foram calculados os tamanhos das partículas usando as equações de Scherrer (equação 3.8) e Williamson-Hall (equação 3.12). Os resultados, apresentados na Tabela 4.2, sugerem que as partículas estão em sua forma massiva. Os tamanhos para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) variam de 41 a 629 nm para o cálculo estimado com a primeira equação, e de 57 a 119 nm para o estimado com a última. A obtenção de tamanhos distintos usando as duas equações, para uma mesma amostra, podem estar relacionados à presença de microdeformação. Esta última foi obtida usando a equação de Williamson-Hall para cada uma das amostras. Os resultados relacionados à microdeformação, presentes na Tabela 4.2, deixam evidente que as amostras com 1 e 3% de concentração de Dy^{3+} possuem uma microdeformação negativa indicando que, ao contrário das demais, a rede cristalina sofre uma contração. Os gráficos em que foram realizados ajustes lineares usados para extrair tamanhos e microdeformação das partículas fazendo uso da equação de Williamson-Hall são exibidos na Figura 4.3.

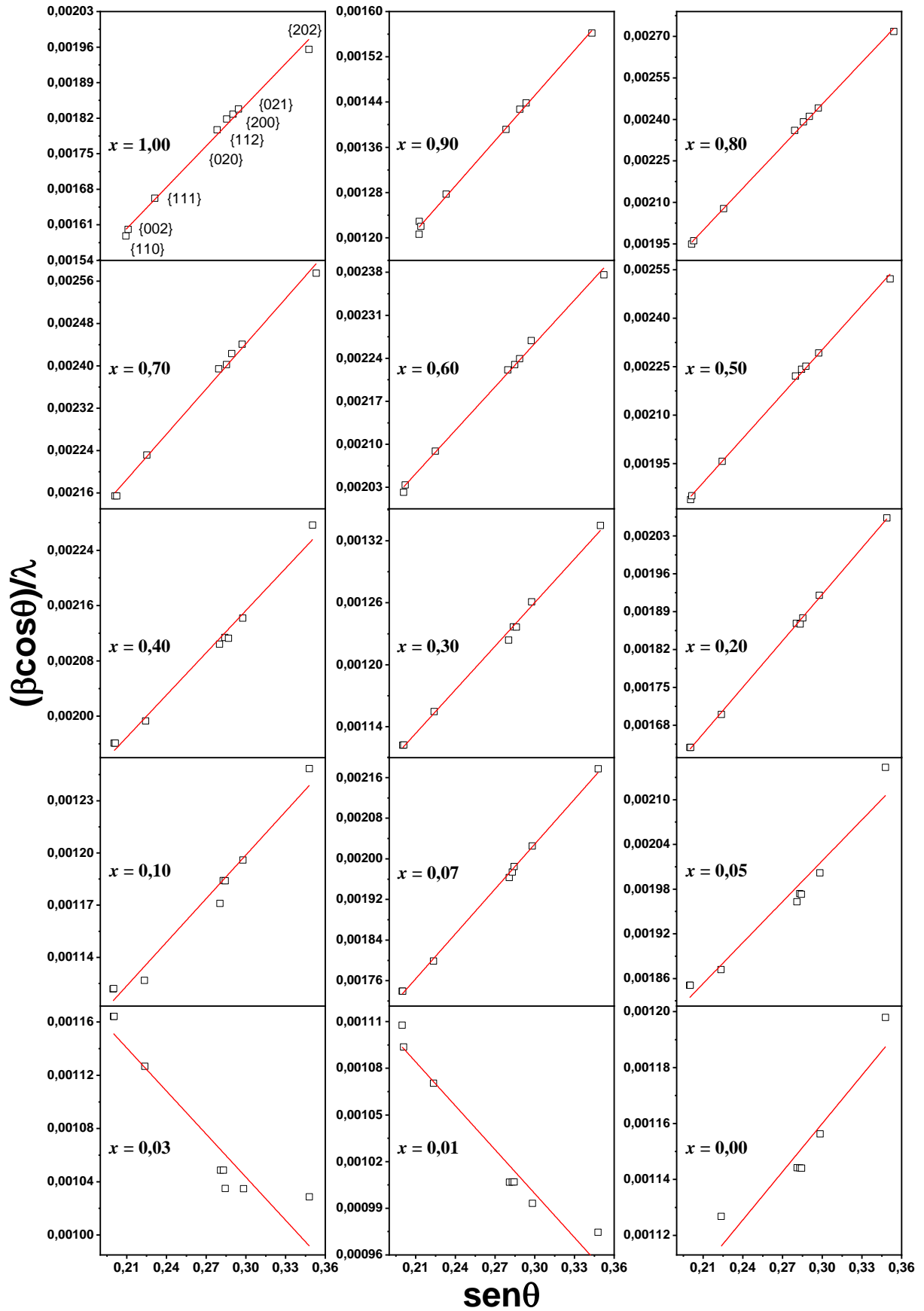


Figura 4.3: Gráfico de Williamson-Hall para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado.

Tabela 4.2: Tamanhos e microdeformação extraídos com as equações de Scherrer e Williamson-Hall para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

	Tamanho (nm)		ε (%)
	Scherrer	W-H	
$x = 1,00$	61	82	0,0932
$x = 0,90$	98	119	0,0870
$x = 0,80$	41	97	0,1949
$x = 0,70$	42	57	0,1097
$x = 0,60$	45	58	0,0909
$x = 0,50$	48	98	0,1760
$x = 0,40$	51	59	0,0786
$x = 0,30$	185	108	0,0543
$x = 0,20$	62	86	0,1102
$x = 0,10$	280	96	0,0322
$x = 0,07$	57	80	0,1136
$x = 0,05$	56	62	0,0705
$x = 0,03$	629	66	– 0,0415
$x = 0,01$	423	71	– 0,0362
$x = 0,00$	355	92	0,0221

Medidas de M vs T nos modos ZFC-FC com campo aplicado de 1 kOe foram realizadas nas amostras e são exibidas na Figura 4.4. Assim como foi feito nas medidas de DRX exibidas na Figura 4.1, as medidas de M vs T para algumas concentrações de Dy^{3+} foram omitidas com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados. Essas medidas revelam um aumento gradativo da magnitude da magnetização com o aumento da concentração de Dy^{3+} , o qual pode ser justificado pela diferença entre os momentos efetivos do Dy^{3+} ($\mu_{eff} = 10,65\mu_B$) e Nd^{3+} ($\mu_{eff} = 3,62\mu_B$) [31]. O detalhe na figura exibe o inverso da susceptibilidade em função da temperatura das curvas FC para as mesmas amostras exibidas na figura principal. Ajustes lineares na região de alta temperatura nas curvas apresentadas no detalhe, usando a lei de Curie-Weiss (equação 2.4), revelam que os valores de θ são menores que zero (ver Tabela 4.4), confirmando assim que todas amostras possuem um comportamento predominantemente AFM.

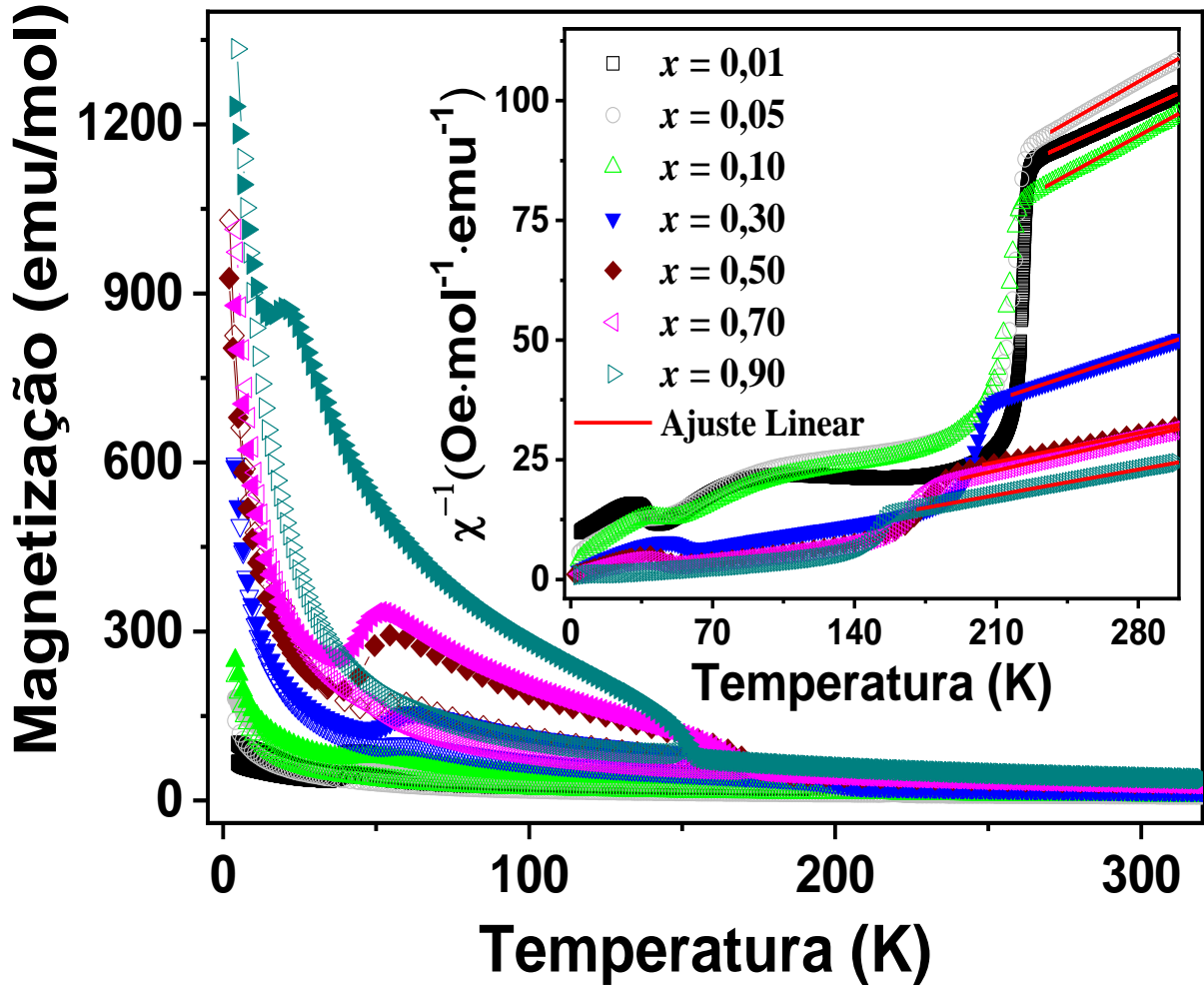


Figura 4.4: Medidas de M vs T nos modos ZFC-FC com campo magnético de 1 kOe nas amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam a curva realizada no modo ZFC, enquanto os fechados à curva no modo FC. O detalhe exibe o inverso da susceptibilidade em função da temperatura das curvas FC.

Usando a lei de Curie (equação 2.3) foram realizados ajustes na curva da susceptibilidade (χ) em função da temperatura para todas as medidas apresentadas na Figura 4.4, e são exibidos individualmente na Figura 4.5. A susceptibilidade foi extraída por meio da relação $\chi = M/H$. Esses ajustes foram realizados em duas diferentes regiões. Na primeira, em mais baixa temperatura, o ajuste foi realizado na faixa de temperatura em que apenas os íons de Cr^{3+} estão ordenados sendo possível extrair a constante de Curie associada aos íons terras-raras (C_{TR}) que, por sua vez, estão no estado paramagnético. Na segunda região, em mais alta temperatura, tanto o Cr^{3+} quanto os íons TR são paramagnéticos, portanto a constante de Curie extraída refere-se soma das contribuições dos íons terras-raras e metais de transição. Então, para ajustar as curvas nessa última região, foi adicionado um termo à lei de Curie que corresponde a C_{TR} , cujo valor foi extraído do ajuste na região de mais baixa temperatura. Assim, torna-se possível estimar o valor da constante de Curie associada apenas ao Cr^{3+} (C_{MT}). A

Tabela 4.3 exhibe os valores de C_{TR} , C_{MT} e C extraídos usando a lei de Curie aplicada às curvas da Figura 4.5. Nesses resultados, percebe-se um decréscimo de todos esses valores em função do aumento da quantidade de Dy^{3+} .

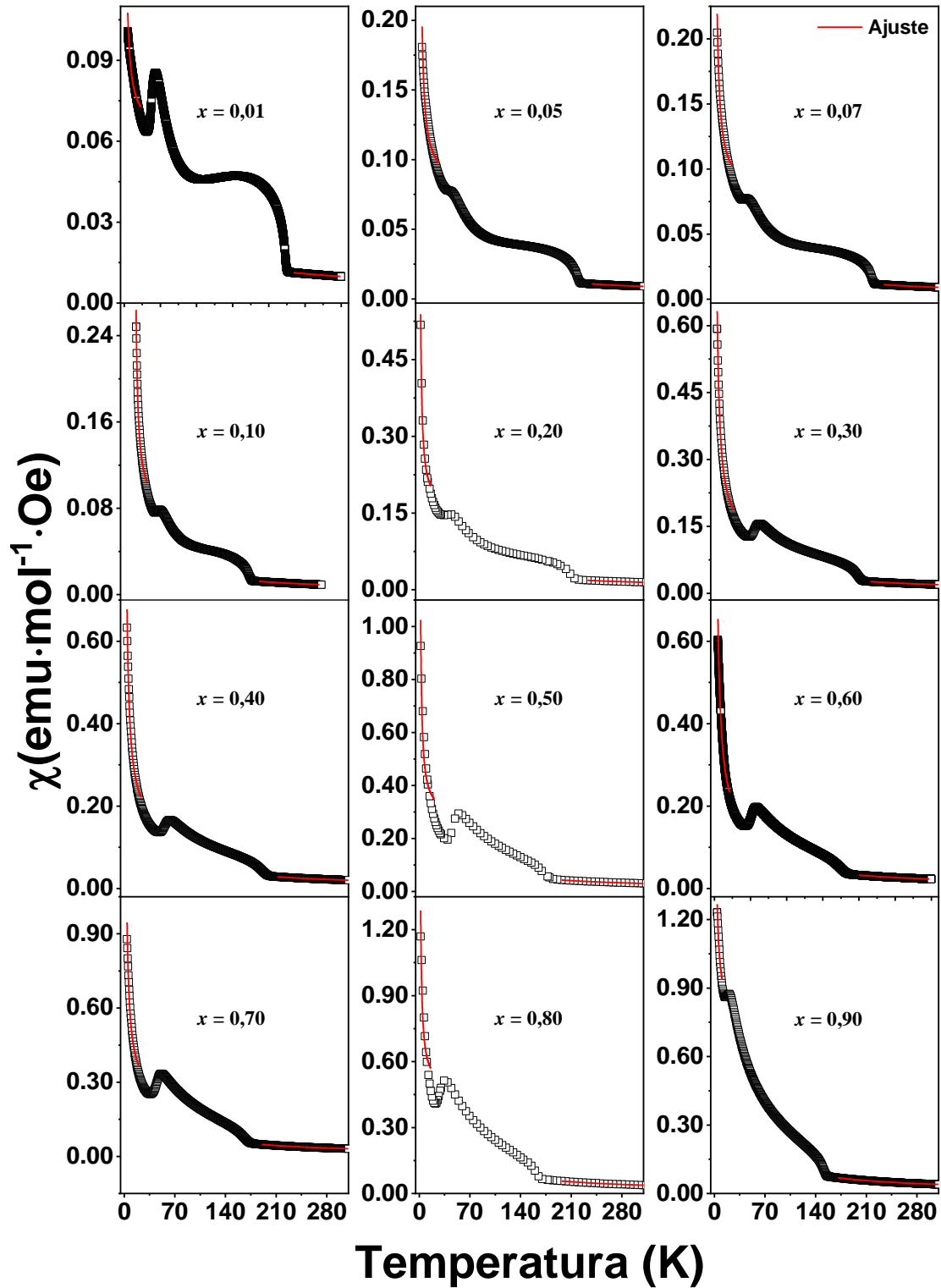


Figura 4.5: Lei de Curie ajustada às curvas de susceptibilidade em função da temperatura para cada amostra do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$. Os símbolos abertos representam os dados experimentais extraídos a partir da curva FC e as linhas sólidas vermelhas representam os ajustes realizados em duas faixas de temperatura distintas.

Tabela 4.3: C_{TR} , C_{MT} e C extraídos a partir da lei de Curie aplicada às curvas de susceptibilidade em função da temperatura para as amostras do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$

	C_{TR}	C_{MT}	C
$x = 0,90$	2,43	8,56	10,99
$x = 0,80$	1,62	8,67	10,29
$x = 0,70$	2,89	5,59	8,48
$x = 0,60$	2,76	2,91	5,67
$x = 0,50$	1,48	5,42	6,90
$x = 0,40$	2,20	3,26	5,46
$x = 0,30$	2,09	2,71	4,80
$x = 0,20$	0,76	2,79	3,55
$x = 0,10$	0,76	1,36	2,12
$x = 0,07$	0,56	1,42	1,98
$x = 0,05$	0,46	1,40	1,86
$x = 0,01$	0,22	1,29	1,51

A Figura 4.6(a) exhibe as curvas da derivada em função da temperatura do produto da susceptibilidade e a temperatura ($d(\chi T)/dT$), que segundo Fisher (1962) permite obter com uma maior precisão as temperaturas de ordenamento magnético, pois se assemelha a variação do calor específico em materiais AFM [296]. Os picos positivos representam a T_{RS} e os picos negativos a T_{NI} . Esses resultados, além de indicar que a T_{RS} exhibe seus valores máximos próximo de concentrações intermediárias do dopante ($x = 0,30$ e $0,40$), também exibem uma supressão na temperatura de ordenamento do Cr^{3+} de ~ 220 K para ~ 150 K com o aumento da concentração do Dy. Acreditamos que dois fatores podem ter uma grande influência sobre a variação da T_{NI} , são eles: as distâncias de ligações entre os íons e os ângulos de ligação do $Cr^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$.

Para o primeiro fator, à medida que o raio iônico do íon no sítio A diminui e o fator de tolerância de Goldschmidt afasta-se cada vez mais do valor obtido para uma perovskita ideal, há uma diminuição da sobreposição dos orbitais. Assim, a energia térmica ($k_B T$) prevalece sobre a energia das interações magnéticas, causando uma redução na T_{NI} de forma sistemática. De fato, observando a variação de T_{NI} exibida na Figura 4.6(b) em detalhes, nota-se um decréscimo contínuo com o aumento da concentração de Dy^{3+} (que possui um raio iônico menor que o do Nd^{3+}).

Para o segundo caso, uma vez que a interação predominante nesse sistema de perovskitas é a de supertroca na qual os metais de transição são mediados por um íon de oxigênio, o ângulo de ligação do $\text{Cr}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Cr}^{3+}$ influencia diretamente o grau de superposição dos orbitais podendo alterar a T_{NI} . Mais uma vez acreditamos que as diferentes quantidades de dopagens de Dy^{3+} levam a distorções na estrutura cristalina que podem ser confirmadas pela mudança nos valores do fator de tolerância de Goldschmidt para quando $x = 1$ e $x = 0$ no sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Essas distorções, além de mudar as distâncias de ligações entre os íons, também podem alterar, ainda que suavemente, os ângulos de ligações entre os diversos íons presentes na estrutura cristalina. Entre essas ligações podem estar a do $\text{Cr}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Cr}^{3+}$, justificando assim possíveis alterações no grau de superposição dos orbitais envolvidos nas interações de supertroca.

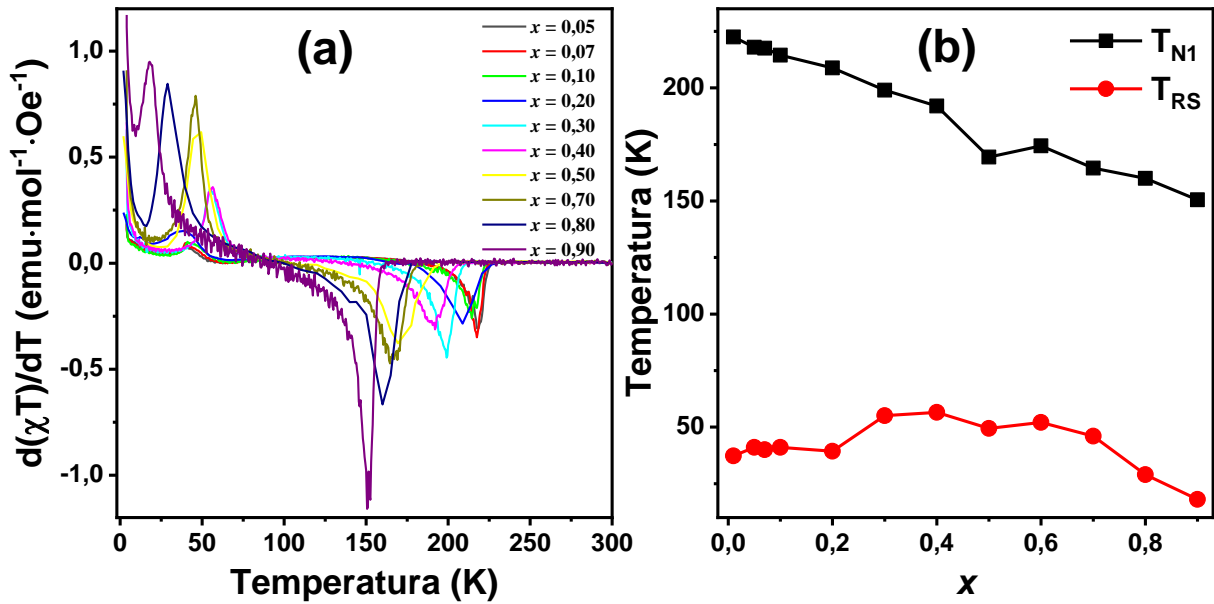


Figura 4.6: (a) Derivada em função da temperatura de χT para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ usando as curvas FC. Os picos indicam as temperaturas de transição. (b) Valores das temperaturas de transição (T_{NI} e T_{RS}).

Apesar da Lei de Curie-Weiss ser muito bem aplicada para região desordenada das curvas de M vs T em materiais AFM, alguns compostos podem apresentar uma susceptibilidade diferenciada próximo de T_{NI} . Neles, a susceptibilidade segue a Lei de Curie-Weiss quando o campo magnético externo é paralelo ao eixo de fácil magnetização. Contudo, quando é perpendicular, a susceptibilidade pode ser afetada pela interação antissimétrica DM. Para monocristais, a tarefa de medir a susceptibilidade perpendicular ou paralela ao eixo de fácil magnetização torna-se viável, entretanto no caso das amostras policristalinas esses eixos são distribuídos aleatoriamente e inviabilizam esse procedimento. Então, podemos ter uma

intensidade de interação de troca antissimétrica DM que pode predominar sobre a interação de troca simétrica. Moriya (1960) modelou essa susceptibilidade (equação 4.1) para materiais que possuem o AFM *canted* explicando a interação antissimétrica DM [297]. Nesse caso, foi adicionado o termo $(T - T_0)/(T - T_N)$ à Lei de Curie-Weiss que inclui as contribuições paralelas e perpendiculares da susceptibilidade:

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta)} \frac{(T - T_0)}{(T - T_N)} \quad (4.1)$$

onde T_N , no caso desse trabalho, é a temperatura de ordenamento do Cr^{3+} e T_0 é o parâmetro obtido a partir do ajuste. Todos os demais parâmetros, com exceção de T e χ , também são obtidos dos ajustes. Eles podem fornecer informações semiquantitativas das intensidades das interações simétricas (J_e) e antissimétricas (D) entre os íons de Cr^{3+} com o auxílio das equações 4.2 e 4.3 [297]. As interações que envolvem o Nd^{3+} e Dy^{3+} podem ser descartadas pois as intensidades das interações simétricas e antissimétricas são extraídas das regiões onde somente o Cr^{3+} está ordenado.

$$T_0 = \frac{2J_e Z \mathbb{S}(\mathbb{S}+1)}{3k_B} \quad (4.2)$$

$$T_N = \frac{2J_e Z \mathbb{S}(\mathbb{S}+1)}{3k_B} \sqrt{1 + \left(\frac{D}{2J_e}\right)^2} \quad (4.3)$$

onde Z é o número de coordenação do Cr^{3+} , \mathbb{S} é o número quântico de *spin* e k_B é a constante de Boltzmann. A Figura 4.7 exibe os ajustes no inverso da susceptibilidade usando a equação 4.1 para o sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os valores de R^2 (correlação que avalia a qualidade do ajuste) que variam de 0,99372 a 0,99693 e a proximidade entre os valores da T_N extraídos do ajuste com os obtidos a partir de $d(\chi T)/dT$ (observe a Tabela 4.4), são fatores que confirmam a obtenção de bons ajustes.

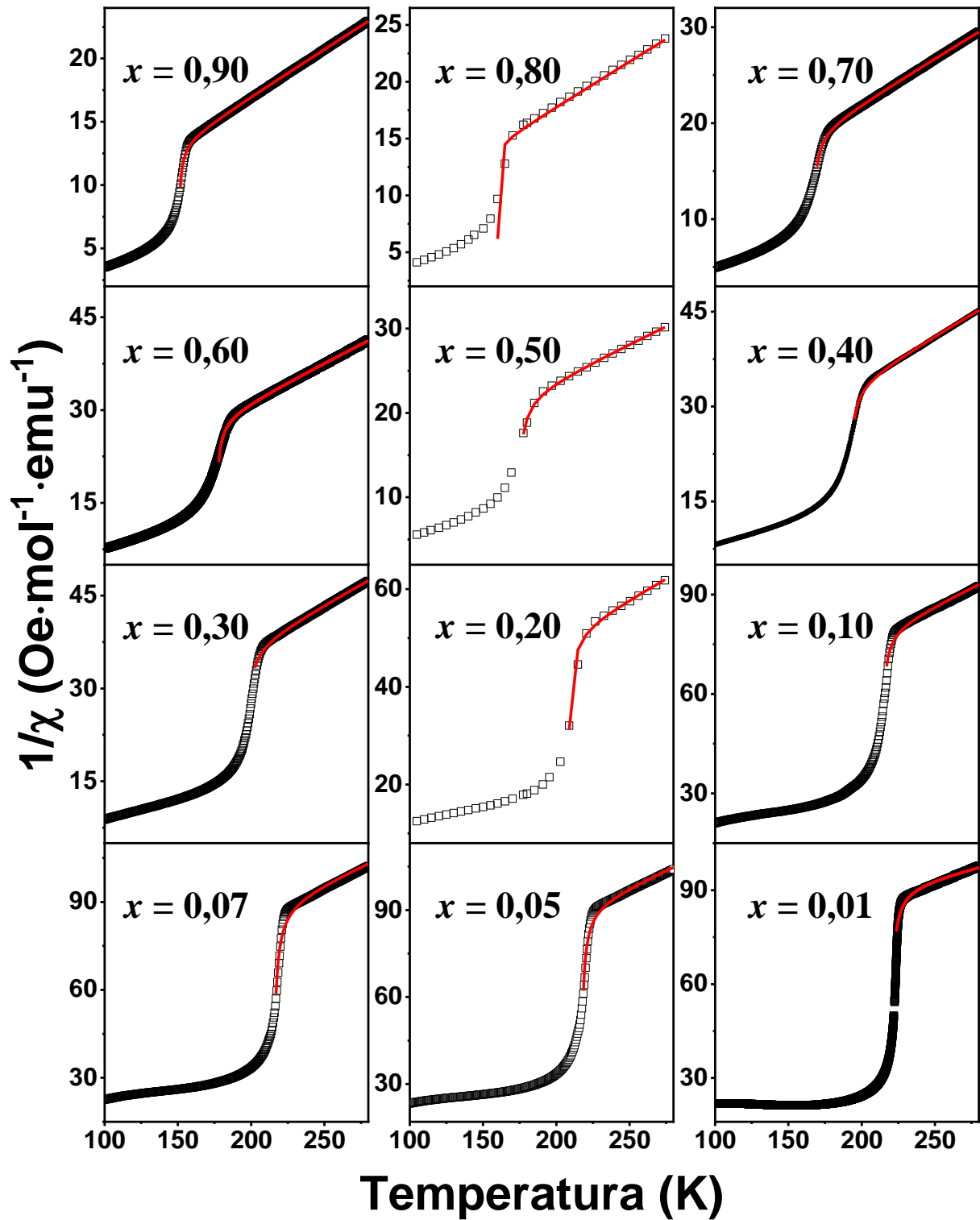


Figura 4.7: Dependência do inverso da suscetibilidade com a temperatura para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos quadrados abertos representam os dados experimentais, enquanto a linha sólida vermelha é o ajuste usando a lei de Curie Weiss que considera a interação DM (equação 4.1). Os ajustes foram realizados considerando as informações do Cr ($Z = 6$ e $S = 3/2$).

A Tabela 4.4 exhibe todos os dados obtidos após os ajustes nas curvas apresentadas na Figura 4.7 usando as equações 4.1, 4.2 e 4.3 como modelos. Inicialmente, percebe-se que há

uma relação entre a dopagem e alguns desses parâmetros. Os valores negativos de Θ , assim como os obtidos pelos ajustes da Figura 4.4, confirmam um ordenamento predominantemente AFM para todas as amostras. Além disso, a T_{NI} extraída do ajuste também diminui com o aumento da concentração de Dy^{3+} , corroborando com o comportamento observado na Figura 4.6. Nota-se também que os valores de T_0 e T_{NI} para uma mesma amostra são muito próximos, o que garante que o termo adicionado a Lei de Curie-Weiss é mais significativo para simular a mudança abrupta de $1/\chi$ perto de T_{NI} . Tomando os dados das intensidades de interação isoladamente, percebe-se que a intensidade da interação antissimétrica (D) permanece praticamente estável para os diferentes níveis de dopagem. Por outro lado, a intensidade da interação simétrica (J_e) cresce continuamente para com o decréscimo da concentração de Dy^{3+} . Combinando os dois resultados, enquanto a amostra com 90% de Dy^{3+} mostra que a interação antissimétrica representa ~15% do total, para a amostra com 1% de Dy^{3+} essa interação representa ~10%, evidenciando que a interação DM antissimétrica tem uma contribuição cada vez menor com o aumento de Nd^{3+} .

Tabela 4.4: Parâmetros auferidos dos ajustes usando as equações 2.3 e 4.1 para a série de amostras de $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$.

	T_{NI} (K) ^a	T_{NI} (K) ^b	T_0 (K)	J_e (K)	D (K)	Θ (K) ^b	Θ (K) ^c	C (emu·K·Oe ⁻¹ mol ⁻¹)
$x = 0,90$	150,54	150,1(2)	149,5(2)	9,968	1,74	- 31,2(6)	- 21,8	13,50(3)
$x = 0,80$	159,96	159,81(6)	159,6(2)	10,654	1,06	- 23(9)	- 32,6	12,6(4)
$x = 0,70$	164,55	166(3)	165(3)	11,048	2,17	- 41,4 (9)	- 25,5	10,82(3)
$x = 0,60$	174,4	175,8(1)	175,0(1)	11,669	2,16	- 62,1(3)	- 41,8	8,4(1)
$x = 0,50$	169,41	173(2)	172(3)	11,514	2,58	- 92(5)	- 73,9	12,0(1)
$x = 0,40$	192,02	191(2)	190(2)	12,697	2,38	- 58(2)	- 31,4	7,40(4)
$x = 0,30$	199,02	196(5)	195(5)	13,031	2,42	- 88(4)	- 56,5	7,70(7)
$x = 0,20$	208,79	207,6(8)	206,8(6)	13,784	2,44	- 107(8)	- 82,5	6,0(1)
$x = 0,10$	214,51	213,6(5)	213,0(5)	14,202	2,15	- 162(5)	- 118,8	4,72(5)
$x = 0,07$	217,55	215(1)	214(1)	14,284	2,74	- 189(7)	- 109,4	4,49(7)
$x = 0,05$	218,02	216,9(2)	216,2(2)	14,413	2,43	- 196(3)	- 148,2	4,49(3)
$x = 0,01$	222,51	220,1(2)	219,3(2)	14,619	2,39	- 586(16)	- 224,5	8,8(2)

^a Temperatura extraída a partir do método de Fisher (1962) [296].

^b Dados extraídos com o ajuste usando a equação 4.1.

^c Dados extraídos com o ajuste usando a equação 2.3.

Assim como já foi discutido na seção 2.1.5, a presença da interação de troca antissimétrica DM pode gerar uma componente ferromagnética fraca em um material que possui um comportamento predominantemente AFM. Du *et al.* (2010) e Selvadurai *et al.* (2016), por exemplo, verificaram que em curvas de M vs H em $T = 10$ K a magnetização é equivalente à soma de uma componente linear e uma pequena componente ferromagnética, que ocorre devido ao AFM *canted* presente nas amostras [221,229]. Nesse sentido, foram realizadas medidas de M vs H em $T = 5$ K para algumas amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Por meio dessas medidas foi possível separar as contribuições ferromagnéticas devido ao AFM *canted* atribuído ao Cr^{3+} e as componentes lineares de alto campo devido ao AFM do Cr^{3+} e PM dos íons terras-raras. Essas contribuições são exibidas simultaneamente na Figura 4.8. É evidente um aumento na magnetização de saturação da componente ferromagnética com o aumento da quantidade de Dy^{3+} que por sua vez coincide com o aumento da intensidade da contribuição antissimétrica evidenciada na Tabela 4.4. Acreditamos que esse aumento da magnetização de saturação não só está relacionado com as intensidades da interação antissimétrica, mas também com o início de uma possível formação de *clusters* do Dy^{3+} pois sua T_N é de aproximadamente 4 K.

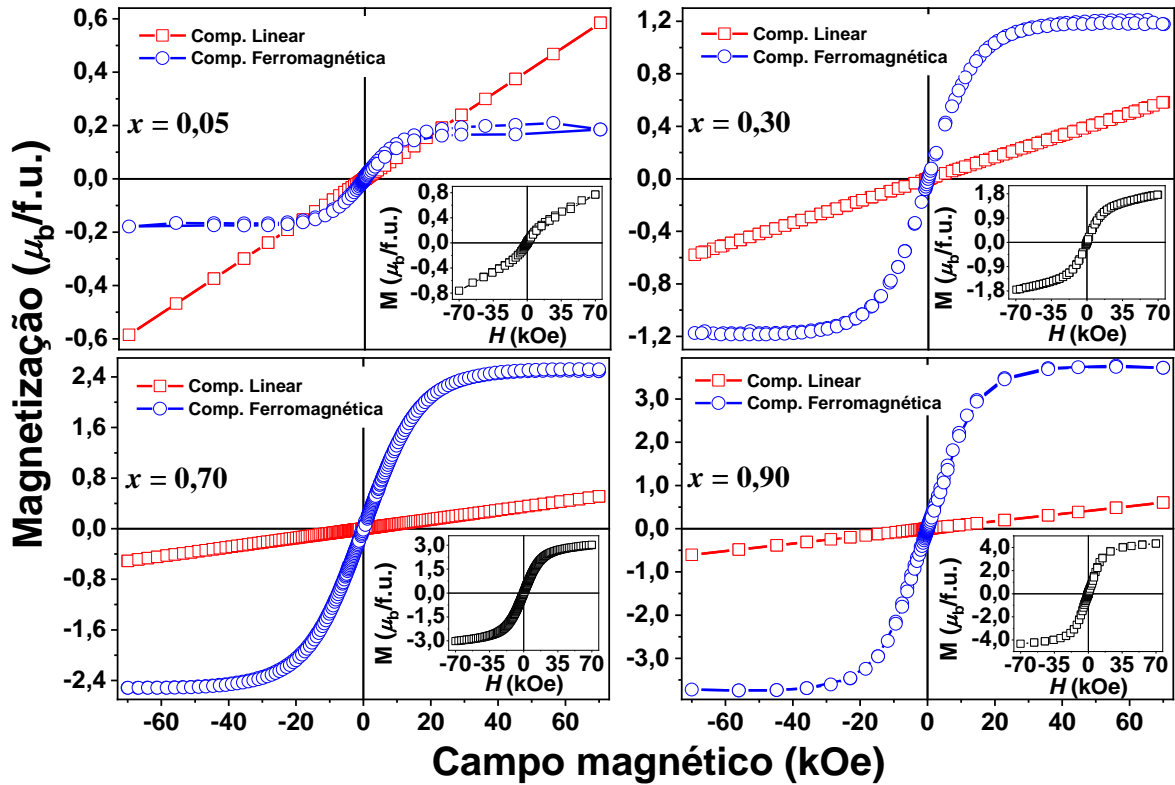


Figura 4.8: Medidas de M vs H com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe nas amostras com $x = 0,05$, 0,3, 0,7 e 0,9. As medidas foram realizadas em $T = 5$ K. Os símbolos abertos azuis representam a componente ferromagnética, enquanto os símbolos vermelhos representam a componente linear de alto campo. Os detalhes em cada uma das curvas representam as medidas experimentais antes de separar as contribuições linear de alto campo e ferromagnética.

Assim como já foi explorado no capítulo 2, materiais que apresentam o AFM *canted* podem exibir o fenômeno de EB. Nesse sentido, para investigar a possível presença desse fenômeno, foram realizadas medidas de M vs H com campos de resfriamento de 70 kOe em temperaturas de 5, 100 e 230 K. Essas curvas são exibidas na Figura 4.9. Por serem realizadas acima da T_{NI} de cada amostra, medidas em $T = 230$ K exibem um comportamento linear com ausência de histerese que é característico de materiais PM. As curvas realizadas em $T = 100$ K também exibem um comportamento linear. Todavia, é evidente nos detalhes dos gráficos a presença de um campo coercivo e uma magnetização remanente diferentes de zero que indicam a contribuição ferromagnética fraca. Já as curvas realizadas em $T = 5$ K apresentam ciclos de histereses mais expressivos quando comparadas com as realizadas em temperaturas maiores, sugerindo, assim como já foi observado na Figura 4.8, a presença de um AFM *canted*. Ademais, é possível verificar no detalhe da curva realizada em $T = 100$ K (em regiões de baixo campo) para a amostra com $x = 0,05$, um deslocamento horizontal da histerese no sentido contrário ao campo magnético usado durante o resfriamento, e também um aumento do campo coercivo. Esses indícios sugerem a presença de um EB negativo nessa amostra.

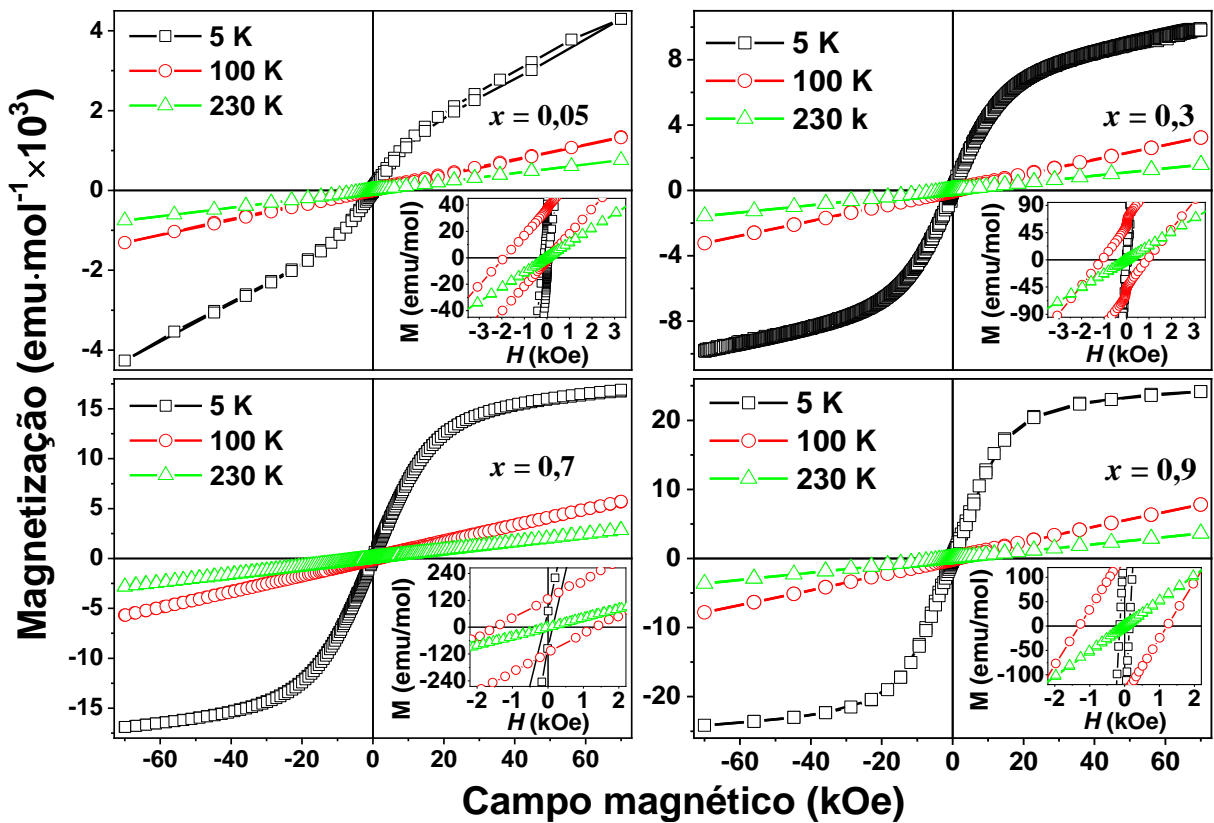


Figura 4.9: Medidas de M vs H com um campo magnético de resfriamento de 70 kOe nas amostras com $x = 0,05$, $0,3$, $0,7$ e $0,9$. As medidas foram realizadas em $T = 5$, 100 e 230 K. Os detalhes mostram as curvas na região de campo magnético próximo de zero.

Além das M vs H realizadas com campo magnético de resfriamento de 70 kOe, foram realizadas medidas com campos magnéticos de resfriamento iguais a 0 e -70 kOe, na amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$ em $T = 100$ K (Figura 4.10), para confirmar a presença de EB. Ressalta-se que a cada medida a amostra foi aquecida à acima da T_{NI} para evitar possíveis efeitos de treinamento. Esse efeito, assim como foi discutido na seção 2.3.6, consiste na redução gradativa do H_{EB} quando são executados diversos ciclos de histerese em uma mesma temperatura. Os resultados apontam a presença de um EB negativo pois o deslocamento das curvas de histerese é contrário ao sentido do campo de resfriamento e o H_{EB} possui aproximadamente o mesmo valor em módulo para os dois casos (~ 450 Oe). Ainda, para o caso em que a amostra é resfriada na ausência de campo magnético, a M vs H revela que não há deslocamento horizontal do ciclo de histerese. Além desses indícios, é verificado que as medidas realizadas sob a ação de um campo de resfriamento (positivo ou negativo) apresentaram um campo coercivo de $H_C \sim 1175$ Oe, enquanto a medida realizada na ausência dele o campo coercivo foi de $H_C \sim 1115$ Oe. Esse aumento do campo coercivo quando a amostra é submetida a um resfriamento com campo magnético aplicado também é um dos indícios da presença de EB.

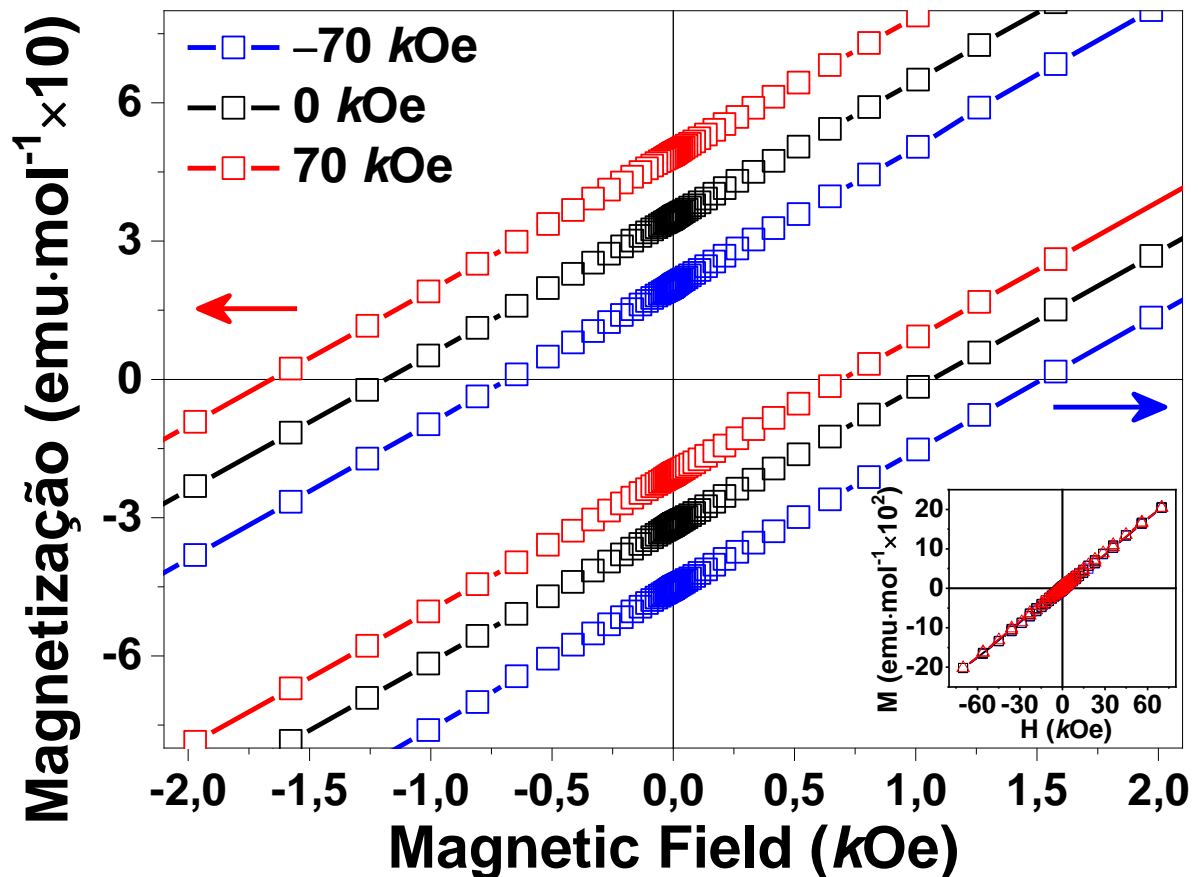


Figura 4.10: Medidas de M vs H realizadas em $T = 100$ K nos modos ZFC e FC entre -70 e 70 kOe para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$. O detalhe exibe a medida completa.

Uma visão geral do comportamento de H_{EB} e H_C em função da temperatura no sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$ pode ser observado na Figura 4.11. Essas medidas foram realizadas com campo magnético aplicado durante o resfriamento de 70 kOe e os valores de H_{EB} e H_C foram obtidos usando as equações 2.7 e 2.8. Quantidades superiores a 30% de Dy^{3+} mostram que o EB não está mais presente nas amostras. A inserção de quantidades menores que 30% de Dy^{3+} permitem a obtenção de EB com o seu valor aumentando gradativamente com a diminuição de x até $x = 0,05$. Nessa amostra o máximo H_{EB} (~900 Oe) ocorre em aproximadamente $T = 90$ K. O decréscimo do EB para altas quantidades de Dy^{3+} coincide com a diminuição da influência da intensidade de interação de troca antissimétrica (Tabela 4.4). É possível verificar que a amostra com $x = 0,01$, possui um valor máximo de H_{EB} menor que o da amostra com $x = 0,05$. Isso pode ser justificado por efeitos de desordem como já descritos na seção 2.3.3. Voltando a atenção para o campo coercivo, é bem evidente que as amostras que apresentam EB também exibem um campo coercivo mais intenso que as demais. Além disso, nesses resultados é possível verificar a existência de duas regiões em que acontecem máximos no H_C , e que aparecem em temperaturas próximas a T_{RS} e T_B . O trabalho de McDannald *et al.* (2016) também apresenta essas regiões de máximos para esse mesmo sistema de amostras, entretanto essas regiões se assemelham a picos bem definidos, diferindo dos resultados apresentados na Figura 4.11 [31]. Na seção 2.3.8 foi mostrado que o surgimento desse pico pode estar associado a um aumento da anisotropia. Além disso, a presença de picos mais estreitos indica que a amostra se apresenta de forma mais homogênea. Isso porque, entre outras coisas, uma distribuição de tamanhos implicaria em uma distribuição de anisotropias causando um alargamento desse pico. Assim, acreditamos que a razão para as diferenças entre as larguras dos picos apresentados na Figura 4.11 e as do trabalho de McDannald *et al.* (2016) pode estar na homogeneidade das amostras. Apesar de se tratar do mesmo sistema estudado, eles foram produzidos por diferentes rotas químicas, e esse fator pode levar a, entre outras coisas, diferenças no tamanho e distribuição de tamanhos das partículas justificando as diferenças observadas. Foi verificado também que para concentrações mais altas de Dy^{3+} ($x > 0,30$) as duas regiões de máximos, assim como o EB, deixam de ser evidentes. Esses resultados também estão de acordo com o trabalho de McDannald *et al.* (2016) para $x = 1$ [31].

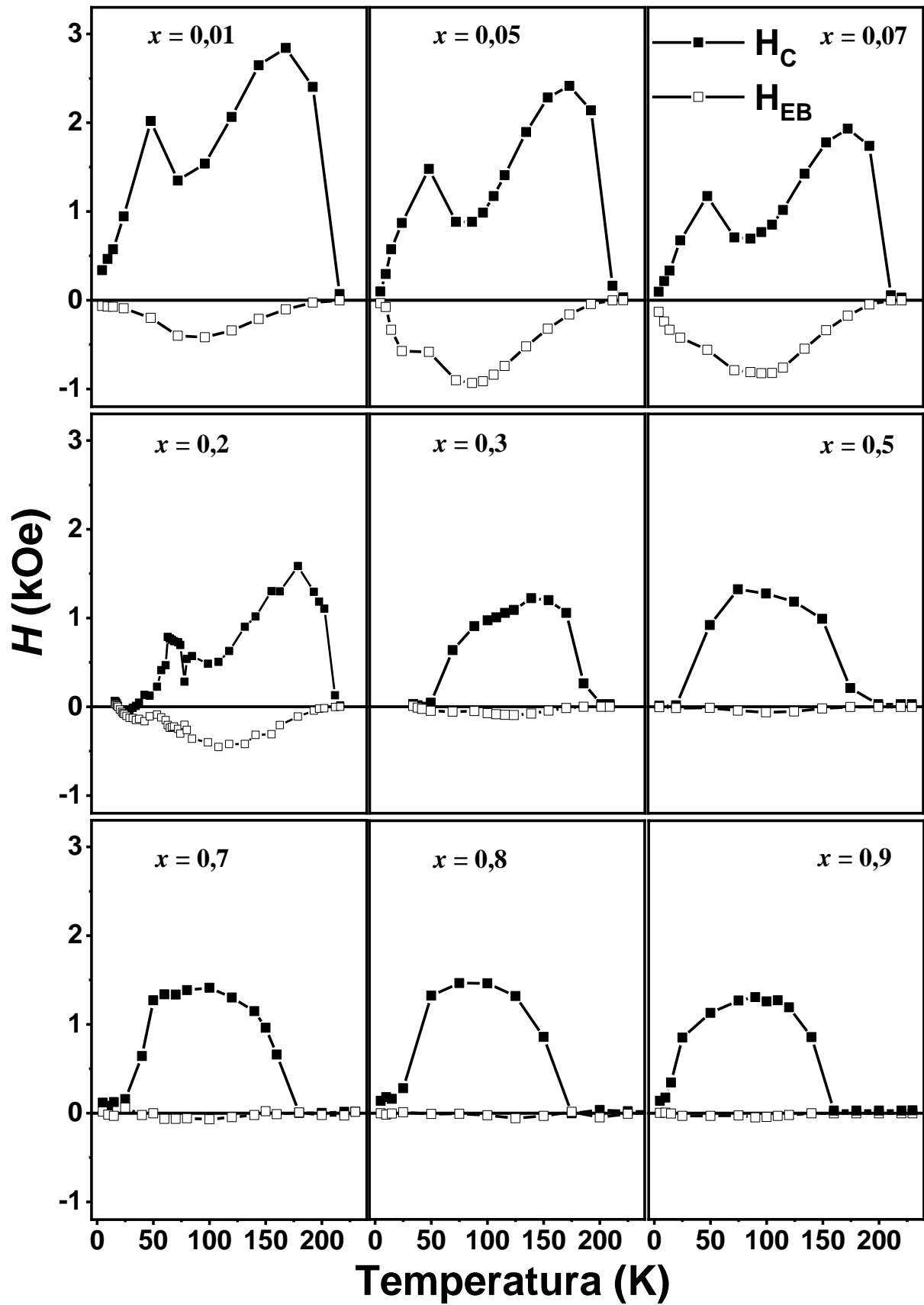


Figura 4.11: Variações do H_{EB} e H_C em função da temperatura para o sistema de amostras $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$. Esses valores foram obtidos a partir de diversas curvas de M vs H com campo de resfriamento de 70 kOe.

Na sequência, todos os resultados exibidos são parte de uma investigação mais detalhada para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$. A Figura 4.12, por exemplo, exibe de forma mais detalhada o resultado apresentado na Figura 4.11 para essa amostra. Nesse resultado é possível observar que acima de $T = 5$ K o H_{EB} chega a um máximo em aproximadamente $T = 30$ K, e depois decresce a um mínimo em aproximadamente $T = 38$ K que corresponde a T_{RS} dessa amostra. Nesse caso, o máximo valor de H_{EB} (~ 450 Oe) é obtido em uma curva de M vs H realizada em $T = 100$ K, enquanto que o H_C máximo ($\sim 1,7$ kOe) é obtido em aproximadamente $T = 175$ K. Por outro lado, o EB desaparece em aproximadamente $T = 208$ K, temperatura essa que coincide com a T_{NI} (ver Tabela 4.4). Em se tratando das duas regiões de máximos no campo coercivo, apesar de já terem sido previstas em trabalhos anteriores, nossos resultados não as apresentam em forma de picos estreitos e bem definidos [31,225]. Acreditamos que isso ocorre devido a uma menor homogeneidade da amostra desse trabalho, quando comparada com as dos trabalhos anteriores. Um outro dado importante observado é a mudança no sinal de H_{EB} que acontece em $T_0 = 5$ K sugerindo a presença do EB positivo.

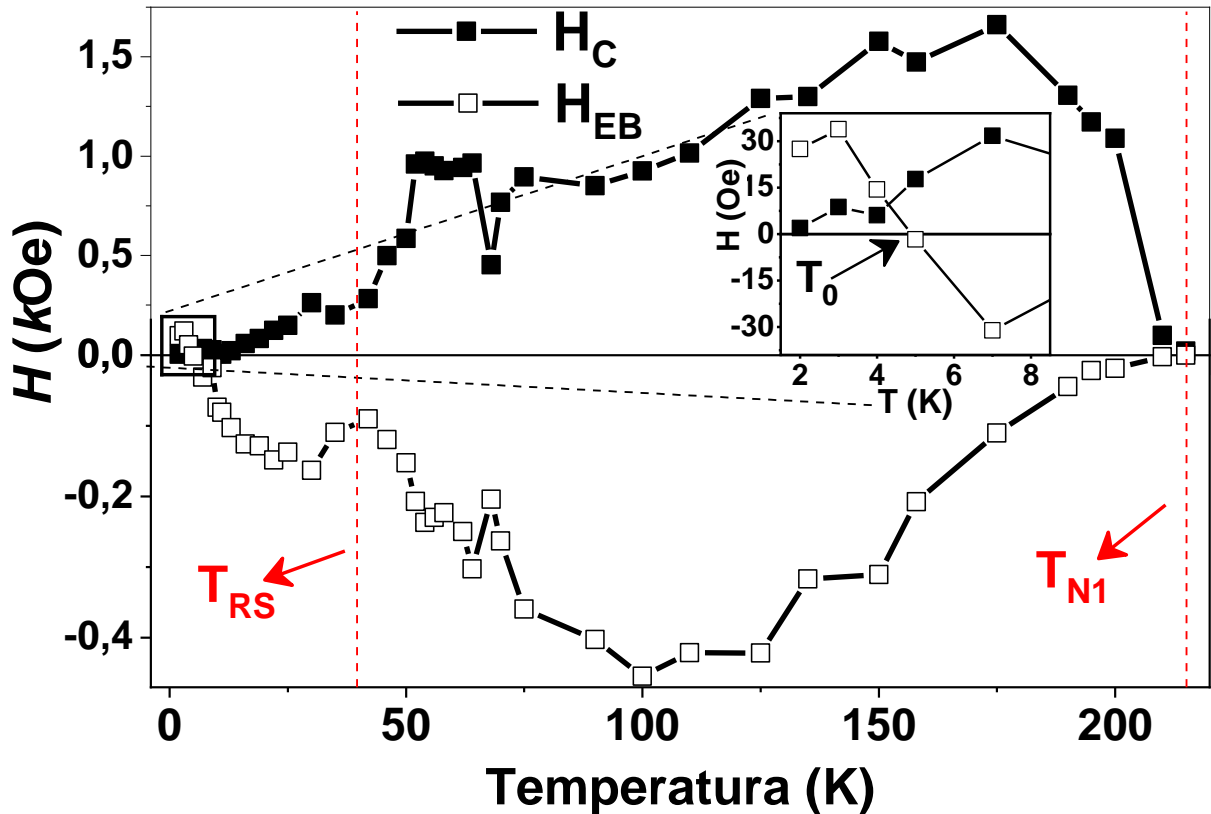


Figura 4.12: Dependência de H_{EB} e H_C com a temperatura medida com um campo de resfriamento de 70 kOe. O detalhe mostra a mudança do sinal de H_{EB} em $T = 5$ K.

Curvas de M vs T nos modos ZFC-FC com campos de 15 e 50 Oe para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$ são exibidas na Figura 4.13. O detalhe superior mostra um cruzamento das curvas ZFC-FC em $T = 5$ K que independe do campo aplicado, e que coincide com o valor que ocorre a mudança do sinal de H_{EB} . Ainda, vale notar que não há evidências de MR mesmo com a aplicação de campos magnéticos pequenos. Essa observação opõe-se aos trabalhos de Manna *et al.* (2010) e Yoshii (2011) em que a reversão do sinal de EB é acompanhada da MR [185,253]. O detalhe inferior mostra a derivada da curva FC em função da temperatura. Nela, três importantes características são reveladas: (i) T_{N1} (~ 208 K) que é atribuída ao ordenamento do Cr^{3+} ; (ii) T_{RS} (~ 38 K) que é corroborada por trabalhos encontrados na literatura [31,222]; (iii) T_{N2} (~ 4 K) que pode ser atribuída ao ordenamento dos terras-raras, uma vez que a T_{N2} do Dy^{3+} e Nd^{3+} correspondem a aproximadamente $T = 2$ e 10 K, respectivamente.

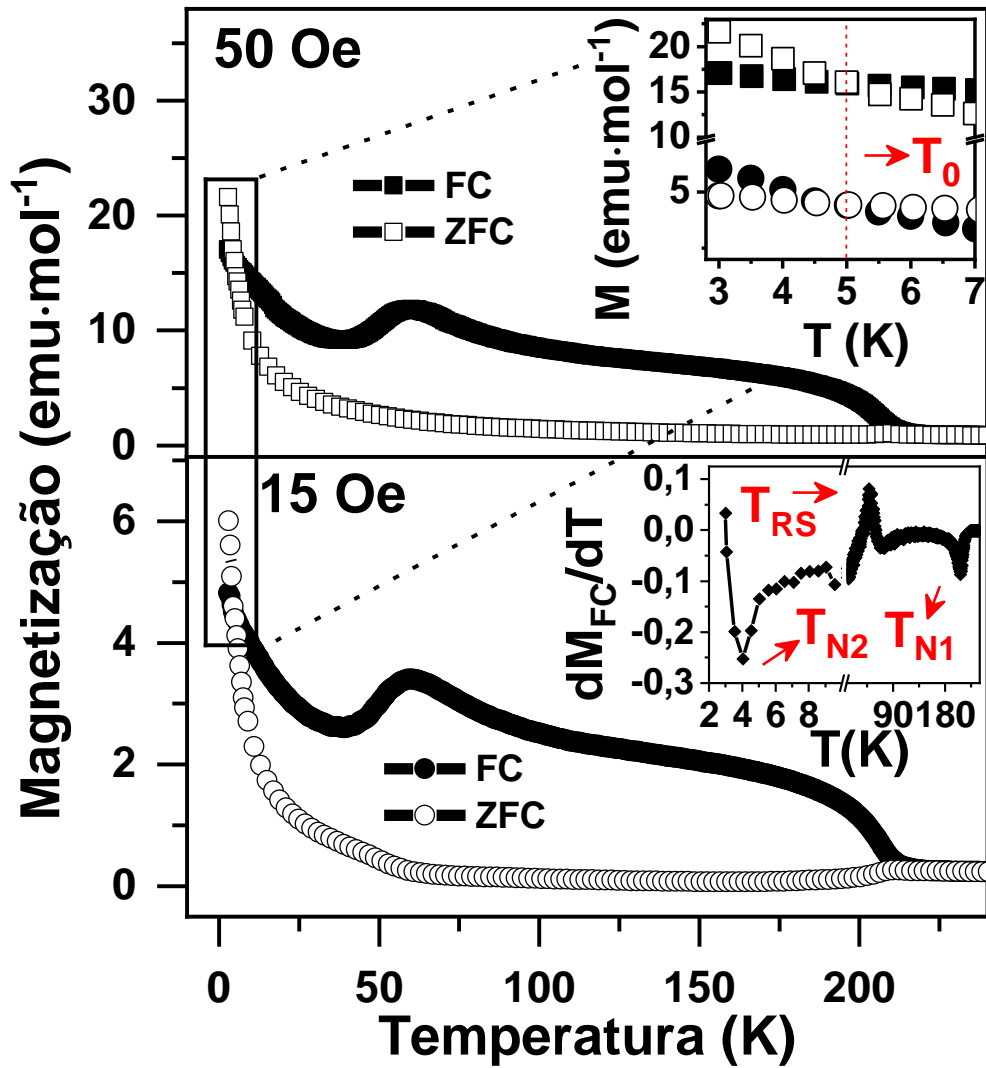


Figura 4.13: Curvas de M vs T nos modos ZFC-FC com campos magnéticos de 15 e 50 Oe para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$. O detalhe superior mostra o cruzamento das curvas em $T = 5$ K, enquanto o inferior exibe a derivada da curva FC.

Foram realizadas medidas de M vs H em $T = 3$ e 100 K com diversos campos de resfriamento na amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$ e as variações do H_{EB} para essas medidas são exibidos na Figura 4.14. A remanência da bobina foi considerada e corrigida usando a explanação da seção 3.3.3. Confirmando o que já havia sido observado na Figura 4.12, as medidas em $T = 3$ K para campos de resfriamento diferente de zero, revelam que o deslocamento da histerese ocorre no mesmo sentido do campo (observe o detalhe superior da Figura 4.14). Até então, não existe relatos na literatura de observação semelhante em trabalhos que envolvem esse sistema. O valor máximo de H_{EB} (~ 38 Oe) ocorre quando é aplicado um campo magnético de resfriamento de 10 kOe e um aumento desse campo produz uma pequena diminuição do H_{EB} . Por outro lado, o detalhe inferior revela que o EB é negativo para as medidas realizadas em $T = 100$ K. Para esse caso o máximo valor de H_{EB} (~ 480 Oe) ocorre para um campo de resfriamento de 60 kOe.

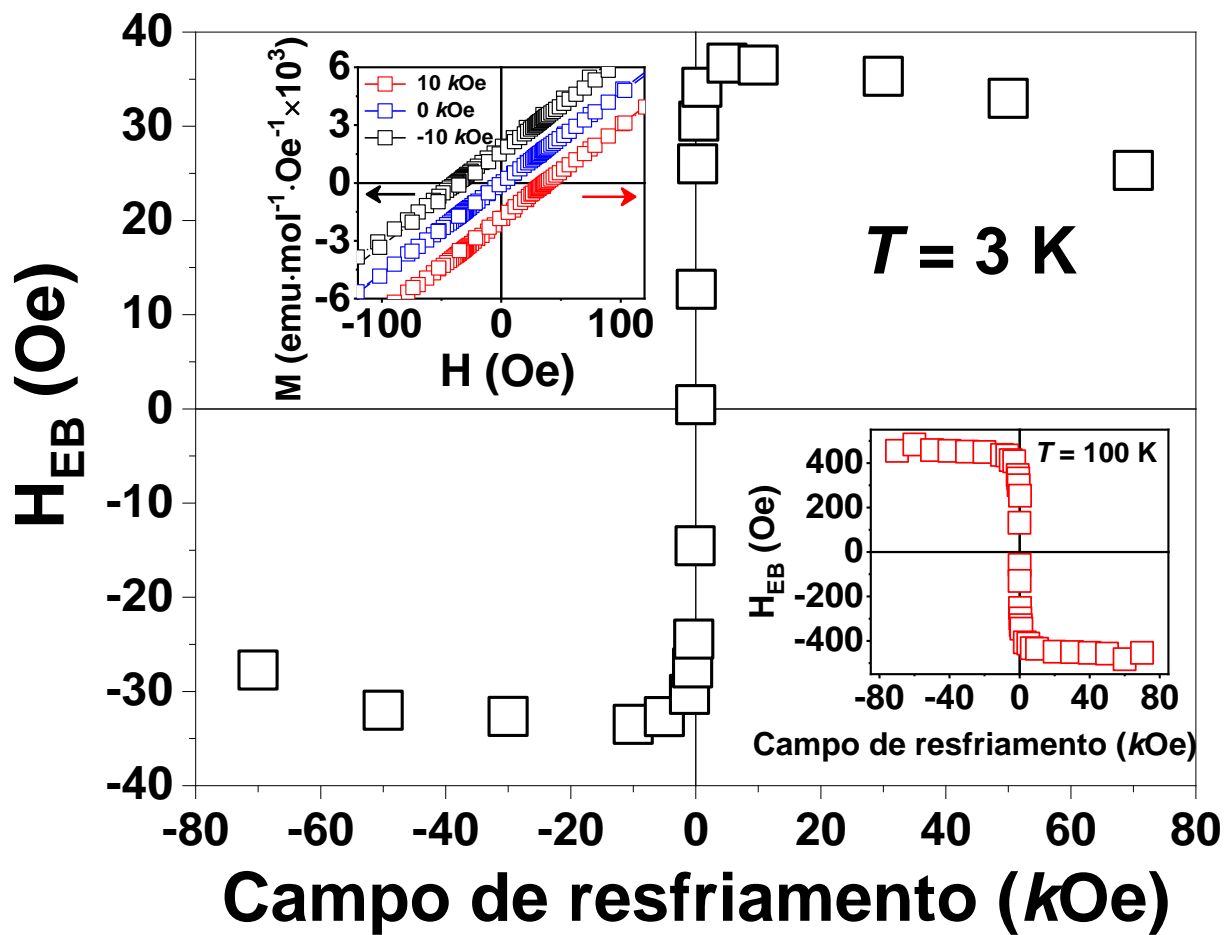


Figura 4.14: Variação de H_{EB} em função do campo de resfriamento em $T = 3$ e 100 K (detalhe inferior) para a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$. O detalhe superior evidencia o EB positivo para uma curva selecionada.

Levando-se em conta que o EB positivo só foi observado em $T \leq 4$ K e essa temperatura coincide com a T_{N2} observada no detalhe da Figura 4.13, acreditamos que a coexistência de ordenamento magnético dos íons terras-raras e do Cr^{3+} possuem alta relevância no mecanismo do EB positivo. Entretanto, investigações adicionais são necessárias para sustentar essa afirmação.

Para tentar elucidar a origem do EB negativo na amostra específica, $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$, foram realizadas medidas de XAS tomando espectros com helicidade do feixe horária (μ^+) e anti-horária (μ^-), uma vez que a subtração destes espectros representa o sinal dicróico. Essas medidas foram realizadas em diferentes temperaturas nas bordas $L_{2,3}$ do Cr e $M_{4,5}$ do Nd. Com exceção da curva para as bordas $L_{2,3}$ do Cr em $T = 30$ K, todas as demais demonstram espectros de XMCD semelhantes à própria curva de XANES. Este aspecto é originado de artefatos experimentais presentes nas linhas de luz PGM do LNLS e dificultam a extração de informações. Da mesma forma, os espectros de XANES em função da temperatura exibem mudanças de intensidade de picos presentes nas bordas $L_{2,3}$ do Cr, mas a suspeita da presença de artefatos experimentais inibe qualquer explanação de sua origem. Entretanto, a observação de um sinal diferente de zero para as bordas $L_{2,3}$ do Cr em $T = 30$ K, que difere sugere uma componente ferromagnética, associada aos momentos de Cr^{3+} *canted*. Staub *et al.* (2017) observaram um espectro de XMCD similar na borda L_3 do Fe para o TmFeO_3 [298].

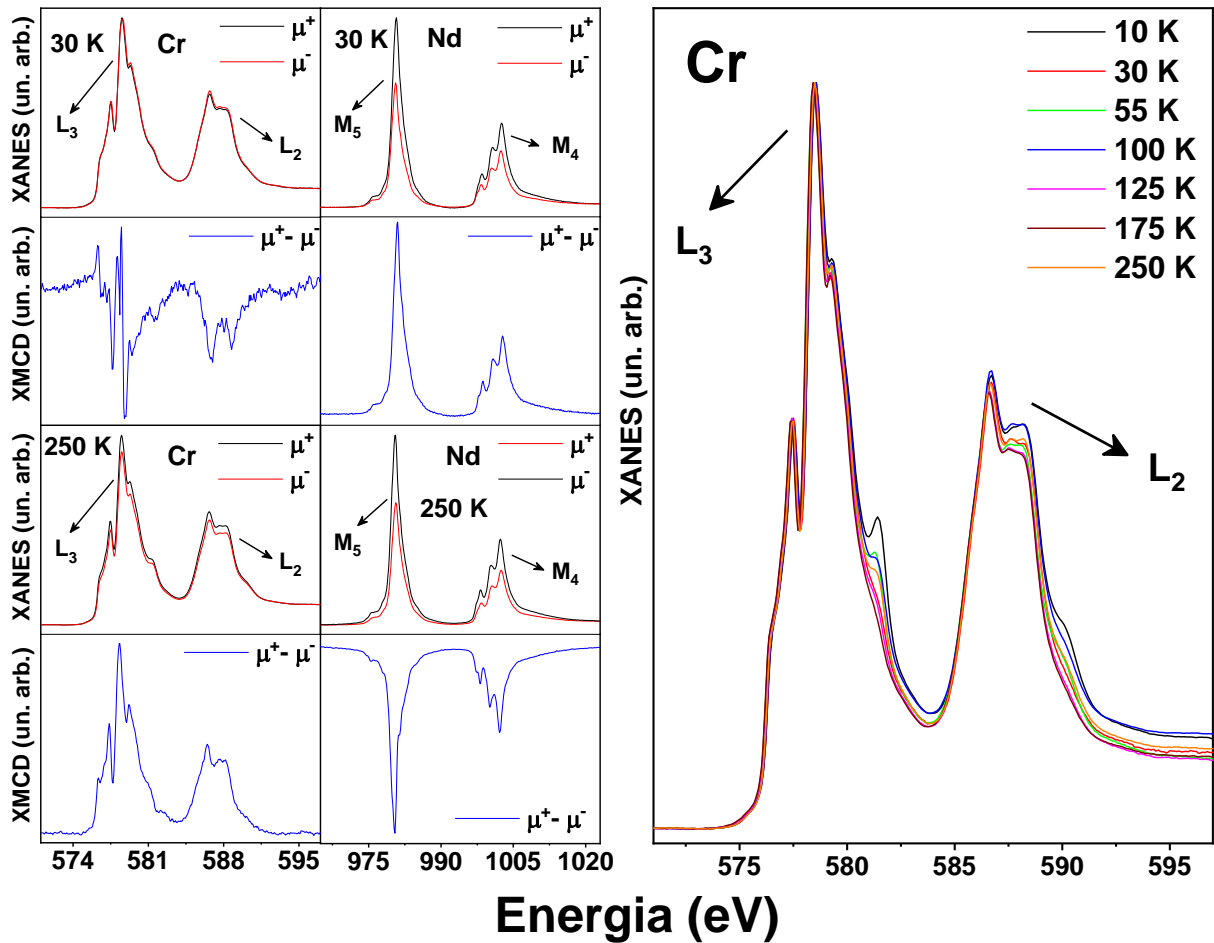


Figura 4.15: Espectros de XANES e XMCD realizados nas bordas $L_{2,3}$ do Cr e $M_{4,5}$ do Nd para a amostra de $Dy_{0.2}Nd_{0.8}CrO_3$ com um campo aplicado de 4 T e em diversas temperaturas.

Além das medidas de XANES e XMCD apresentada anteriormente, outras foram realizadas em diversas bordas do Cr, Dy e Nd fazendo uso das linhas DXAS e XDS, ambas pertencentes ao LNLS. Nelas, os espectros de absorção foram estudados em função do campo magnético externo aplicado e também da temperatura. Entretanto, nenhuma evidência de sinal dicróico foi observado.

Diante dos resultados apresentados, assim como o trabalho de McDannald *et al.* (2016), não conseguimos apontar de forma concisa a causa do EB negativo observado nesse sistema [31]. Hong *et al.*, estudando o $NdMnO_3$, tem sugerido a presença de um ordenamento local dos momentos magnéticos do Nd^{3+} que são acoplados antiferromagneticamente com os momentos do Mn^{3+} [137]. Entretanto, assim como McDannald *et al.* (2016) não conseguiram observar qualquer indício de ordenamento magnético local do Nd^{3+} através de difração de nêutrons, aqui, usando XMCD, também não conseguimos observar qualquer indicativo de ordenamento magnético do Nd^{3+} e também do Dy^{3+} nas temperaturas onde ocorrem o EB negativo [31]. Esse resultado já era esperado uma vez que o ordenamento magnético das terras-raras só ocorre em

temperaturas abaixo de $T = 10$ K. Os resultados de XMCD revelaram um ordenamento ferromagnético associado apenas ao Cr^{3+} que pode estar relacionado com o AFM *canted*. Até o momento, sabe-se que em vários sistemas que apresentam EB com uma única fase, uma das sub-redes magnéticas possui uma estrutura AFM *canted*. Por sua vez, o AFM *canted* é geralmente atribuído a interação DM como ocorre na sub-rede do DyCrO_3 [250]. Além disso, há sugestões de que o EB pode ser causado pela interação DM presente em sistemas monofásicos [204,239]. Entretanto, essa explicação torna-se falha para o sistema estudado, uma vez que a interação DM é observada em todas amostras, enquanto o EB só é observado para as amostras com concentrações de $\text{Dy}^{3+} \leq 30\%$. Apesar disso, os ajustes usando a lei de Curie-Weiss modificada demonstraram que as intensidades de interação antissimétrica possuem uma contribuição cada vez menor com o aumento da concentração de Nd^{3+} , caracterizando uma variação dessa interação com a dopagem. Assim, acreditamos que o EB negativo está realmente associado à presença do AFM *canted*, mas há uma dependência com a intensidade da interação. Porém, entendemos que é necessário estudos adicionais para confirmar essa hipótese.

4.2. AMOSTRAS DE $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$

A Figura 4.16 exibe os padrões de DRX experimentais e calculados via refinamento Rietveld para as amostras do sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtidas pelo método de coprecipitação e calcinadas por $700^\circ\text{C}/6\text{h}$. Todas as amostras foram obtidas com fase única, simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*. Os parâmetros de confiança exibidos na Tabela 4.5, com *S* próximo de 1, asseveram a qualidade dos padrões calculados. Nessa mesma tabela são exibidos os demais parâmetros extraídos a partir do refinamento. Na prática, não foi possível observar deslocamentos dos picos de DRX na Figura 4.16. Entretanto, as informações do refinamento revelam que o aumento da quantidade de dopante (Nd^{3+}) leva a sutis diferenças nos parâmetros de rede. Enquanto o parâmetro *b* permanece quase estável, *a* e *c* decrescem levemente. Essas variações não são apreciáveis devido à proximidade dos valores dos raios iônicos dos íons terras-raras ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,163$ e $r_{\text{Pr}^{3+}} = 1,179$ Å) [295]. Consequentemente, as distorções na estrutura ortorrômbica causadas pela dopagem, quando comparadas entre si nos casos extremos, ($x = 0$ e $x = 1$) são quase nulas.

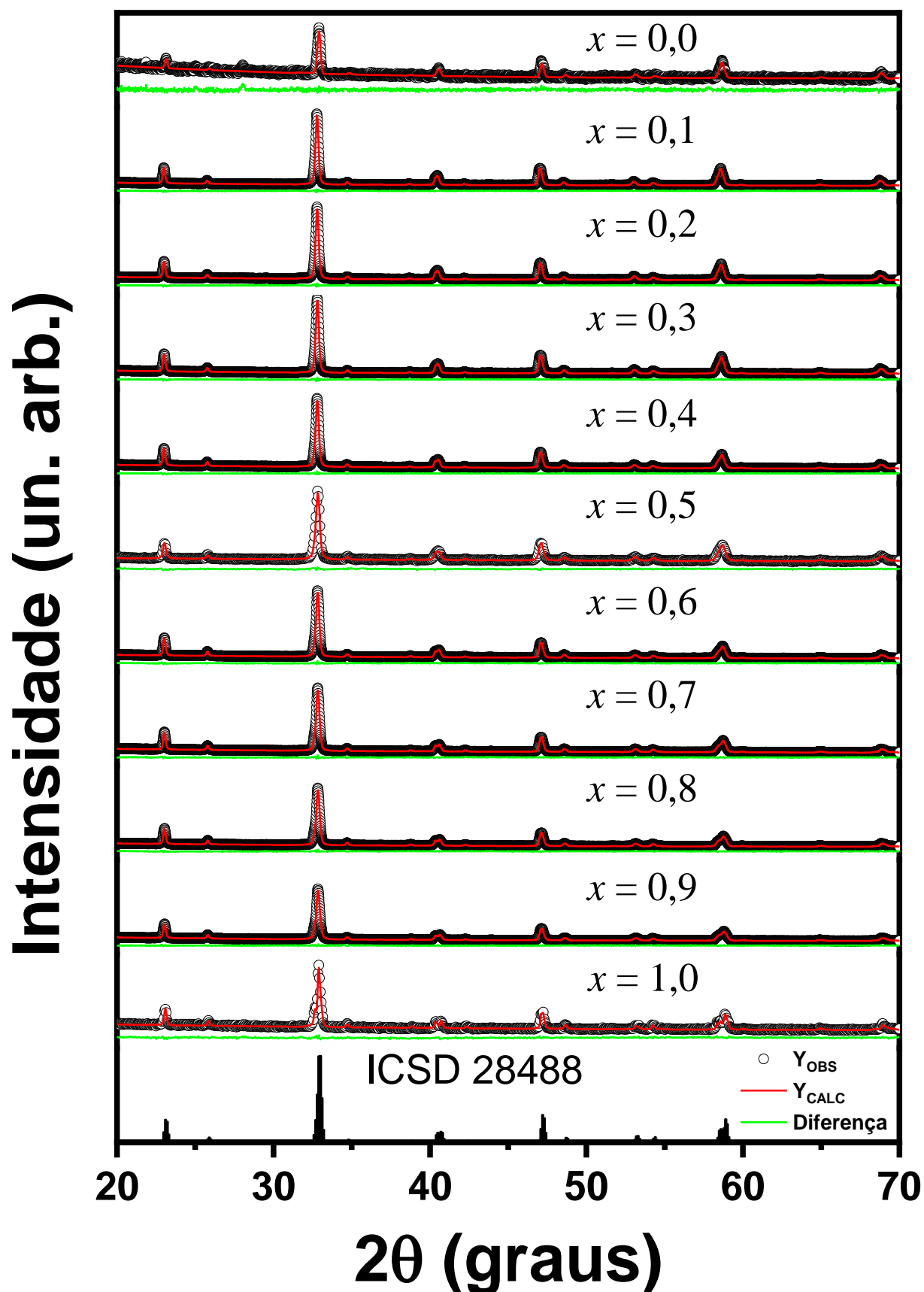


Figura 4.16: Medidas de DRX, experimentais (Y_{OBS}) e calculados (Y_{CALC}) para o sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ obtidos em temperatura ambiente. A linha sólida verde representa a diferença entre o Y_{OBS} e o Y_{CALC} . As barras verticais representam o padrão de DRX extraído da literatura e usado no refinamento Rietveld (ICSD 28488) [299].

Tabela 4.5: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para o sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$.

	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	$R_P(\%)$	$R_{WP}(\%)$	S
	a	b	c				
$x = 0,0$	5,4527(9)	5,4820(1)	7,7200(2)	230,764	1,51	1,97	1,14
$x = 0,1$	5,4470(1)	5,4777(1)	7,7098(2)	230,038	1,51	1,92	1,12
$x = 0,2$	5,4439(1)	5,4770(1)	7,7073(2)	229,803	1,46	1,85	1,10
$x = 0,3$	5,4418(1)	5,4770(1)	7,7054(2)	229,657	1,44	1,86	1,15
$x = 0,4$	5,4387(1)	5,4787(1)	7,7041(2)	229,559	1,41	1,78	1,06
$x = 0,5$	5,4365(5)	5,4790(5)	7,7012(8)	229,392	3,35	4,50	1,08
$x = 0,6$	5,4336(1)	5,4788(1)	7,6994(2)	229,208	1,40	1,78	1,12
$x = 0,7$	5,4305(1)	5,4795(1)	7,6978(2)	229,059	1,31	1,66	1,05
$x = 0,8$	5,4278(1)	5,4788(1)	7,6955(2)	228,847	1,37	1,75	1,08
$x = 0,9$	5,4250(1)	5,4794(1)	7,6940(2)	228,710	1,39	1,75	1,07
$x = 1,0$	5,4195(2)	5,4837(2)	7,6910(3)	228,568	3,35	4,50	1,08

Foram estimados os tamanhos das partículas do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) usando as informações da largura a meia altura e posição angular dos picos presentes nas medidas de DRX, ambos valores foram obtidos com o refinamento Rietveld. Esses tamanhos foram estimados usando duas equações distintas. Na primeira, equação de Scherrer (equação 3.8), os tamanhos são calculados sem considerar a possível presença de microdeformações. Enquanto na segunda, equação de Williamson-Hall (equação 3.12), considera que o aumento da largura a meia altura do pico de difração pode ter uma contribuição da microdeformação, permitindo quantificá-la. A Figura 4.17 exibe os gráficos em que foram realizados ajustes lineares para extrair tamanhos e microdeformação das partículas fazendo uso da equação de Williamson-Hall. Os resultados das estimativas de tamanhos e microdeformação são apresentados na Tabela 4.6, e sugerem que as partículas estão em sua forma massiva. Os tamanhos variam de 43 a 355 nm para o cálculo estimado com a equação de Scherrer, e de 57 a 113 nm para o estimado com a equação de Williamson-Hall. Ao analisar uma mesma amostra percebe-se que os métodos proporcionam uma estimativa distinta para os tamanhos das partículas, por sua vez, essa diferença pode estar relacionada à presença de uma microdeformação. Diferentemente do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$, aqui todas as microdeformações são positivas indicando que, em todas as amostras, a rede cristalina sofre uma expansão.

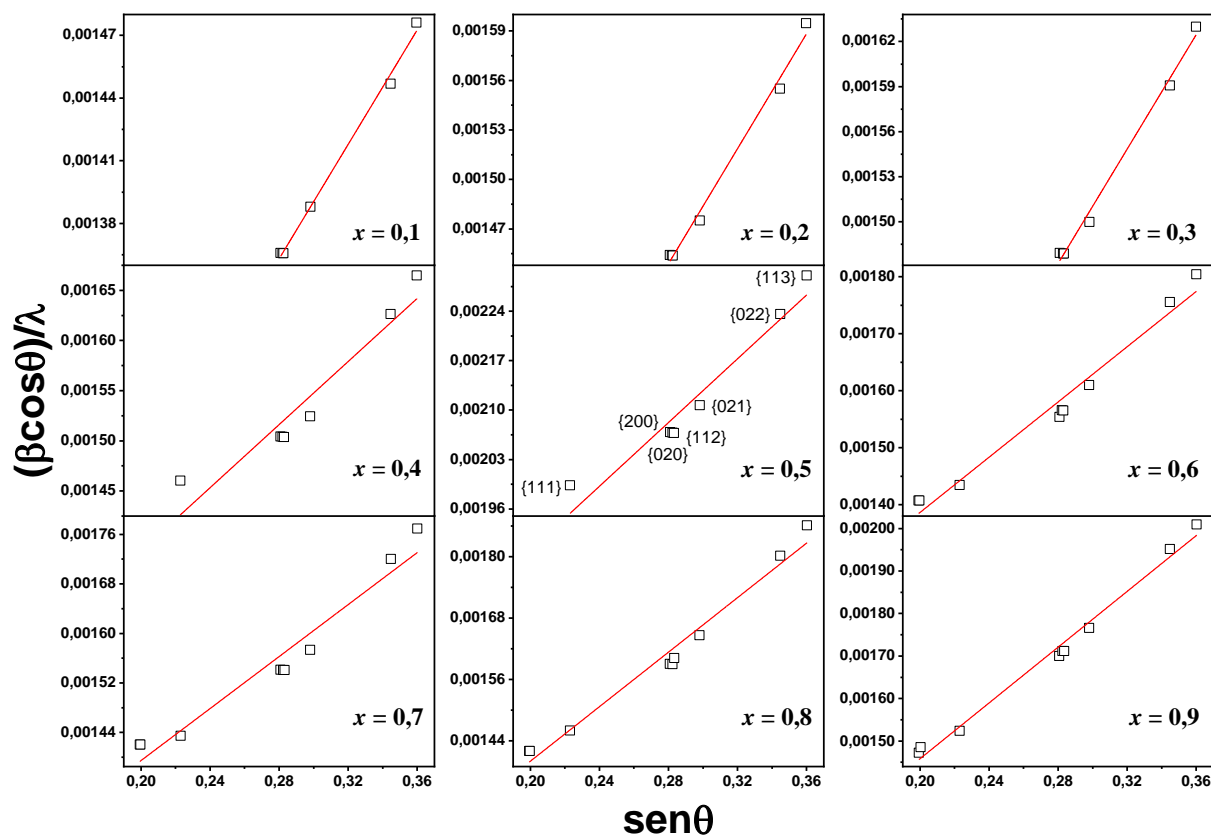


Figura 4.17: Gráfico de Williamson-Hall para as amostras do sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado. A equação em cada um dos gráficos representa a equação da reta que descreve os ajustes.

Tabela 4.6: Estimativa dos tamanhos médios e microdeformação das partículas para o sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$, extraídos com o uso das equações de Scherrer e Williamson-Hall.

	Tamanho da partícula (nm)		ε (%)
	Scherrer	W-H	
$x = 0,0$	355	92	0,0221
$x = 0,1$	65	93	0,0528
$x = 0,2$	61	95	0,0670
$x = 0,3$	60	97	0,0732
$x = 0,4$	60	84	0,0605
$x = 0,5$	43	63	0,0870
$x = 0,6$	58	100	0,0932
$x = 0,7$	58	93	0,0809
$x = 0,8$	57	105	0,1024
$x = 0,9$	53	113	0,1263
$x = 1,0$	49	57	0,0335

Medidas de M vs T foram realizadas na amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ seguindo os protocolos ZFC e FCC com campos que variam entre 100 e 1000 Oe, e elas são exibidas na Figura 4.18. O detalhe da figura na parte inferior expõe $\frac{d(\chi T)}{dT}$, que revela duas temperaturas de ordenamento em $T_{N1} \sim 233$ K e $T_{N2} \sim 3$ K que correspondem ao ordenamento do Cr^{3+} e do Pr^{3+} , respectivamente [223]. Em todas as medidas onde foi empregado FCC é possível observar um comportamento raro em materiais que possuem MR: a magnetização decresce com o acréscimo do campo magnético. Além disso, o detalhe superior da Figura 4.18 revela que a intensidade do campo magnético modifica a temperatura de compensação, T_{comp} , de 179 para 177, 174 e 164 K quando os valores de campo magnético são de 100, 300, 500 e 1000 Oe, respectivamente. Ainda, para a curva FCC com campo de 1 kOe o valor mínimo para a magnetização ($\sim -0,82$ emu/g) ocorre em aproximadamente $T = 10$ K que coincide com a T_{N2} do Nd^{3+} [223]. Por outro lado, a curva ZFC permanece positiva para todos os campos magnético, que é característico de materiais que possuem domínios magnéticos ordenados aleatoriamente.

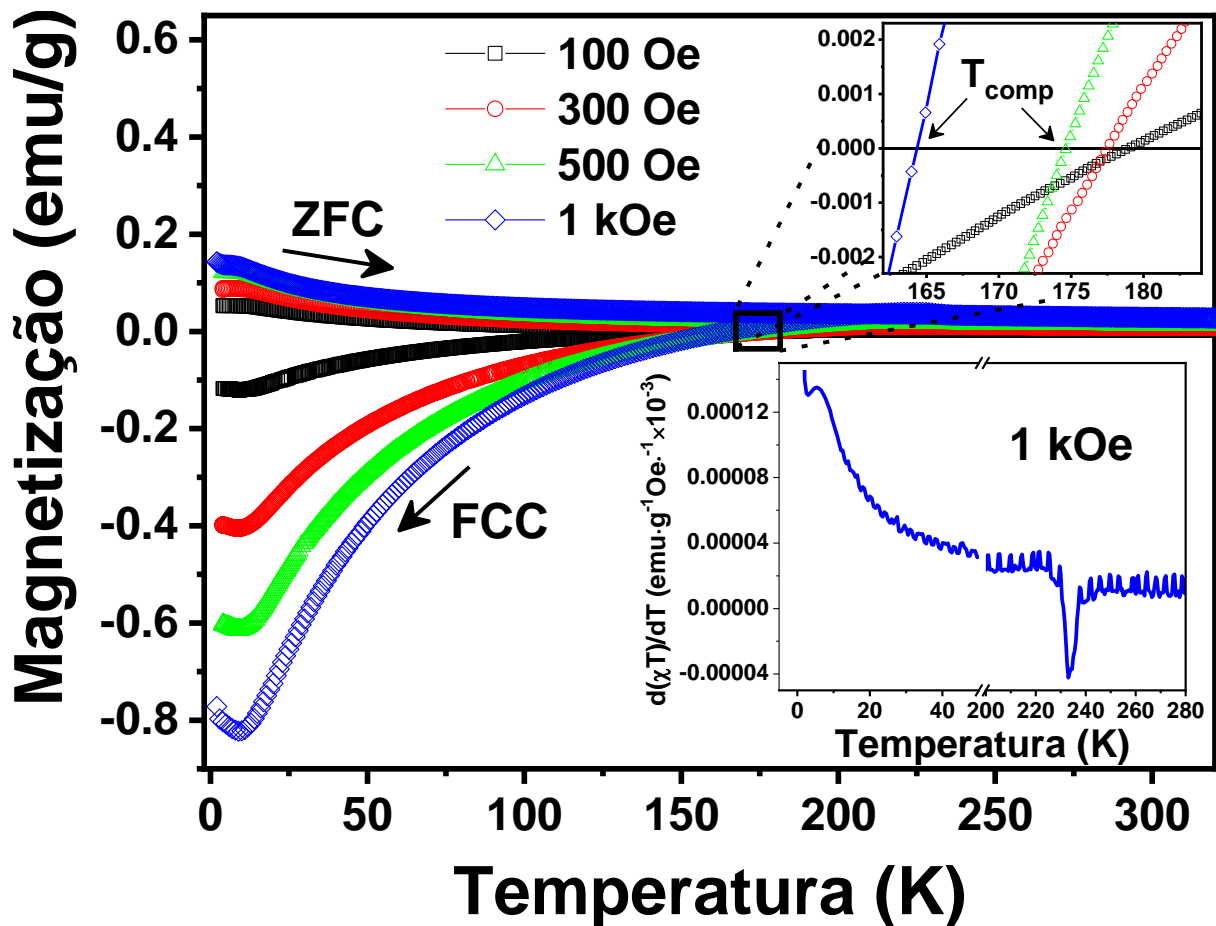


Figura 4.18: Medidas de M vs T nos modos ZFC e FCC para a amostra com $x = 0,5$ do sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ com valores de campos magnéticos que variam de 100 a 1000 Oe. Os detalhes ilustram na parte inferior as T_N 's do composto PrCrO_3 e superior as T_{comp} para cada uma das amostras.

Khomchenko *et al.* (2008), ao explicar a magnetização negativa para o $\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{CrO}_3$ enumerou quatro possíveis razões para sua origem [230]. A primeira é presença de uma transição de fase estrutural como ocorre no composto LaVO_3 [300]. Entretanto, até a publicação do trabalho não havia relatos na literatura de ortocromitas com transição de fase estrutural em temperaturas abaixo da T_N . A segunda razão seria uma mudança no sinal das interações de troca $f-d$ que pode levar a anomalias metamagnéticas bastante evidentes, como um triplo *loop* de histerese observado no trabalho de Troyanchuk *et al.* (2003) quando estudou o $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [301]. Contudo, essas anomalias não foram observadas em medidas do $\text{La}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{CrO}_3$. A terceira razão seria uma reorientação de *spin*, a qual também não houve evidências experimentais que sustentassem essa explanação. A última razão seria um acoplamento negativo entre as sub-redes dos íons $3d$ e $4f$, na qual a magnetização abaixo de uma determinada temperatura seria devido ao efeito dos íons terra-raras paramagnéticos cujos momentos se opõem ao AFM *canted* do metal de transição. Essa última alternativa foi a que Khomchenko *et al.* (2008) considerou mais plausível para explicar a MR no composto estudado. Além dele, outros autores têm usado explicações semelhantes para explicar a MR em perovskitas [30,176,183,189,230]. Considerando esse explanação o modelo proposto por Cooke *et al.* (1974), ao descrever a MR no GdCrO_3 , pode ser usado para representar a magnetização na região em que ocorre a MR [182]. Ele é mostrado na equação 4.4.

$$M = M_{Cr} + \frac{C_{TR}(H_I + H)}{(T + \Theta)} \quad (4.4)$$

onde M_{Cr} é a magnetização espontânea do Cr, C_{TR} é a constante de Curie relacionada aos íons terras-raras, H_I é o campo magnético interno devido momentos do Cr^{3+} , H é o campo magnético externo, T é a temperatura e Θ a temperatura de Curie-Weiss. Outros trabalhos presentes na literatura também tem usado esse modelo para extrair informações quantitativas da MR [148,176]. Vale ressaltar que, no caso do GdCrO_3 , H_I é produzido nos sítios do Gd devido ao ordenamento dos íons de Cr^{3+} . Sua origem pode ter pequenas contribuições da interação dipolar magnética e da interação de troca isotrópica, mas a principal contribuição é da interação de troca antissimétrica [182]. Usando esse modelo, foram realizados ajustes nas curva FCC (Figura 4.19) da amostra $\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{CrO}_3$ e os dados quantitativos são exibidos na Tabela 4.7.

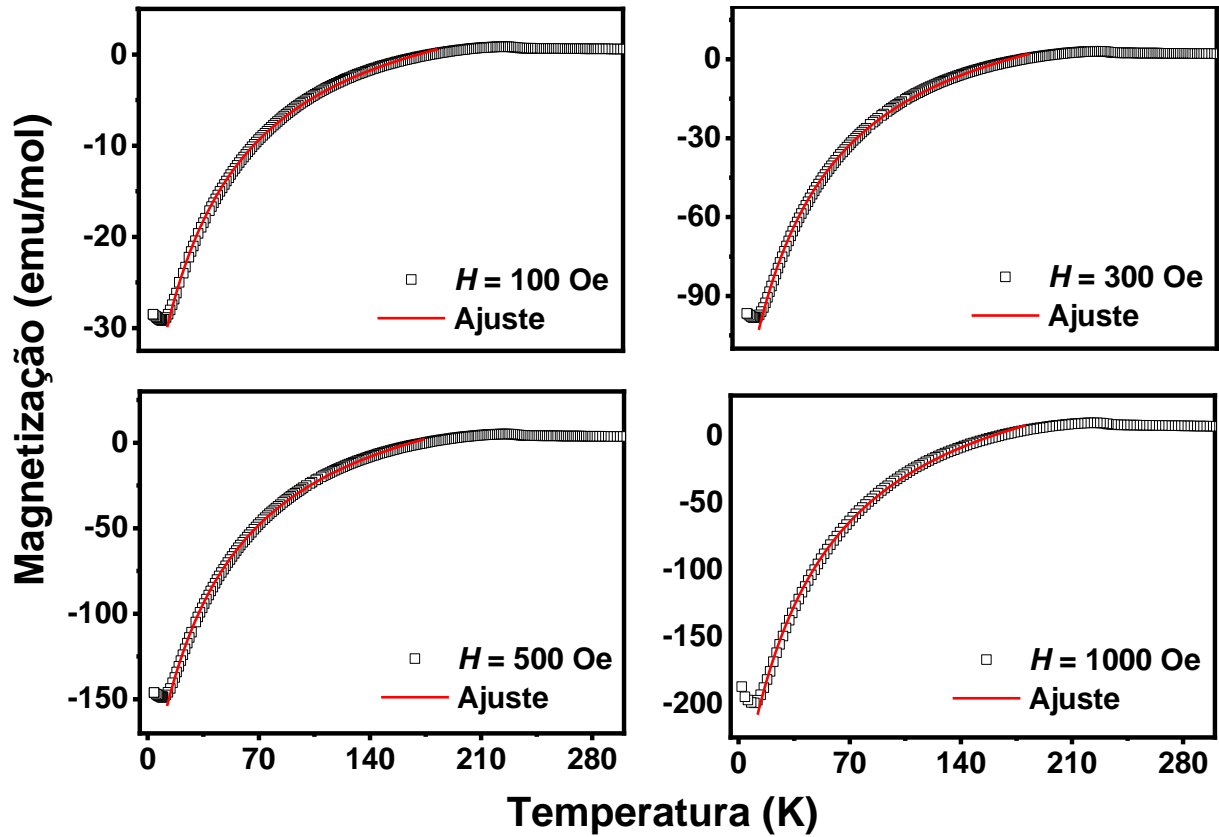


Figura 4.19: Medidas de $M_{vs}T$ no modo FCC na amostra $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$. A linha sólida vermelha representa o ajuste usando a equação 4.4 que considera a contribuição paramagnética dos íons terras-raras acoplados antiparalelamente aos íons do Cr^{3+} devido ao campo interno negativo.

Tabela 4.7: Informações extraídas, usando a equação 4.4, das medidas de $M_{vs}T$ no modo FCC para a amostra $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ sob a ação de campos magnéticos externos de 100, 300, 500 e 1000 Oe.

H (Oe)	M_{Cr} (emu/mol)	C_{TR} (emu·K/Oe·mol)	H_I (Oe)	θ (K)
100	10,6	7,3	− 413,7	− 43,4
300	36,9	14,8	− 834,2	− 45,1
500	57,8	20,9	− 1085,6	− 45,7
1000	84,4	46,8	− 1374,6	− 46,0

Os resultados presentes na Tabela 4.7 mostram $\theta < 0$ em todas as medidas, indicando um comportamento predominantemente AFM, e também um aumento da magnetização do Cr^{3+} e da C_{TR} com o aumento do campo magnético externo aplicado durante a execução do protocolo FCC. Além disso, percebe-se que, em módulo, o H_I possui valores superiores a H . Outro dado a ser observado é que ocorre o aumento de H_I à medida que H aumenta nas medidas. Diante disso, e tomando como base alguns trabalhos que explicam a magnetização negativa em perovskitas relacionando o acoplamento entre íons paramagnéticos e íons AFM *canted*

[30,153,176,183,189,230], sugerimos um possível modelo qualitativo simplificado. Nesse modelo são descritas as competições entre as sub-redes durante a curva FCC para um campo magnético externo constante, explicando a origem da magnetização negativa no $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$ que é ilustrado na Figura 4.20. Para isso, assumimos que o Cr^{3+} possui um ordenamento AFM *canted* e H_I é constante durante todo o processo de resfriamento.

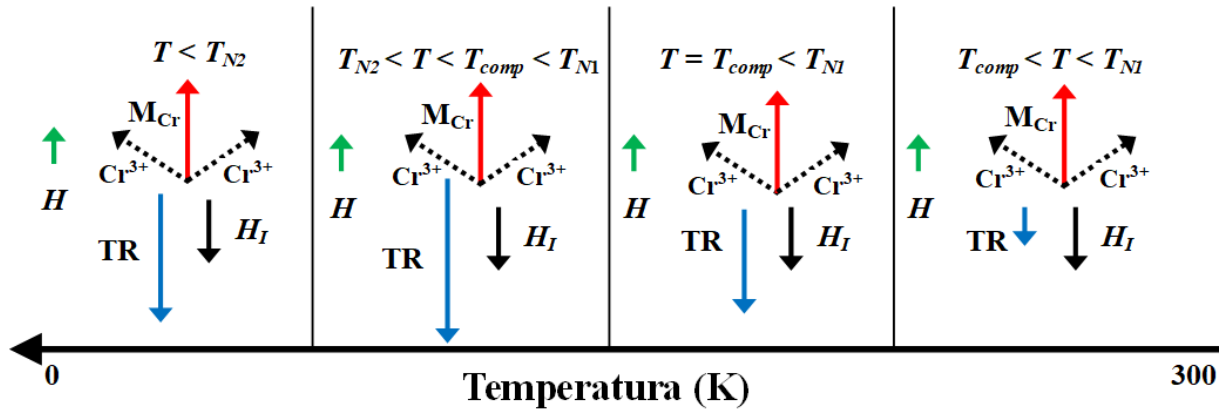


Figura 4.20: Ilustração das etapas do processo de magnetização e competição das sub-redes dos íons terras-raras (TR) e Cr^{3+} sob a ação de um campo magnético constante durante a variação de temperatura onde foi empregado o protocolo FCC. A seta verde representa o campo magnético externo, a seta vermelha corresponde à componente ferromagnética devido ao AFM *canted* do Cr^{3+} que é o resultado da soma das setas pretas pontilhadas, a seta azul representa a resultante da magnetização dos íons terras-raras e a seta sólida em preto representa o campo interno. A seta horizontal preta representa o sentido da variação de temperatura.

Acima da T_{N1} tanto as terras-raras quanto metal de transição são paramagnéticos. A redução contínua da temperatura sob a ação de H leva a um ordenamento AFM *canted* do Cr^{3+} , que é característico de ortocromitas, quando T passa a ser menor que T_{N1} . Enquanto isso, tanto o Nd^{3+} quanto o Pr^{3+} permanecem paramagnéticos. Alguns trabalhos apontam que abaixo da T_{N1} pode ocorrer um acoplamento antiparalelo entre a resultante das componentes FM do Cr^{3+} e os momentos do Nd^{3+} devido as interações do $\text{Nd}^{3+}-\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$, e consequentemente leva os íons terras-raras a experimentarem a ação de um campo magnético interno negativo (H_I) [30,153,230,251,253]. Esse alinhamento antiparalelo associado à redução da temperatura leva a uma competição das sub-redes (a do Cr^{3+} com a dos íons terras-raras). Além disso, com o decréscimo gradativo da temperatura a magnetização dos íons terras-raras cresce em módulo, chegando a um ponto em que sua magnetização se torna igual, em módulo, à do Cr^{3+} . Nessa temperatura, que é a temperatura de compensação (T_{comp}), a magnetização total é nula. O processo contínuo de redução de temperatura para $T < T_{\text{comp}}$, eleva gradativamente, em módulo, a magnetização total dos íons terras-raras tornando-a superior à do Cr^{3+} e passamos a observar uma magnetização negativa. O fato de $|H_I| > |H|$, como observado nos dados contidos na

Tabela 4.7, sugere que a magnetização negativa observada é provavelmente explicada pelo efeito paramagnético dos íons terras-raras. Se isso não ocorresse, ou seja $|H_I| < |H|$, o acoplamento dos íons terras-raras oposto à componente ferromagnética fraca da sub-rede do Cr^{3+} não ocorreria [230]. Ao continuar o processo de resfriamento até a temperatura de ordenamento das terras-raras (T_{N2}), ocorrerá a transição de fase magnética e, abaixo dessa temperatura a magnetização dos íons terras-raras passa a diminuir gradativamente levando a uma diminuição, em módulo, da MR. Ainda, um outro fato interessante a ser observado nos resultados experimentais é que o aumento do módulo da MR aumenta o campo magnético externo, acreditamos que esse fato observado pode estar associado com o aumento de H_I , como pode ser verificado na Tabela 4.7.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados de DRX evidenciaram a formação das fases cristalinas desejadas para os sistemas $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sem a presença de fases secundárias. Isso confirma a eficiência do método de co-precipitação para a obtenção de tais sistemas.

Os dados de DRX juntos aos do refinamento Rietveld confirmaram a formação de simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$ para a série de amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,9$) e $Pbnm$ para a amostra com $x = 0$. Adicionalmente, esses resultados revelaram uma contração da cela unitária com o aumento de Dy^{3+} devido às diferenças entre o seu raio iônico e o do Nd^{3+} . Medidas de M vs T nos modos ZFC-FC realizadas nesse sistema indicaram a existência de comportamento AFM com a presença de uma componente ferromagnética fraca para todas amostras. As derivadas e os ajustes usando a Lei de Curie-Weiss modificada nessas mesmas curvas mostraram que enquanto a intensidade da interação antissimétrica e a T_{RS} não apresentaram variações significativas, a intensidade de interação simétrica e a T_{NI} apresentaram uma redução com o acréscimo de Dy^{3+} . Essas alterações da T_{NI} podem estar relacionadas com as mudanças entre as distâncias e ângulos de ligação do Cr–O–Cr, que por sua vez causam mudanças na superposição dos orbitais. Curvas de M vs H também apontam a existência de ferromagnetismo fraco, pois as medidas realizadas em $T = 5$ K para algumas amostras expõem uma tendência a saturação, enquanto que as realizadas em $T = 100$ K exibem uma pequena histerese com pequenos valores de H_C e M_R . Esse ferromagnetismo fraco ficou mais evidente ao separar as componentes ferromagnéticas e componentes lineares de alto campo para essas mesmas medidas. O H_C em função da temperatura observado em amostras com menos de 30% de Dy^{3+} revelam a existência de dois picos característicos que também são observados em trabalhos anteriores. Entretanto, a diferença entre as larguras observadas aqui e dos picos desses trabalhos podem ser associadas a homogeneidade das amostras, que foram produzidas por diferentes rotas químicas. O EB foi observado em amostras com menos de 30% de Dy^{3+} , sendo que o valor máximo foi alcançado para a amostra com 5% de Dy^{3+} na medida efetuada em $T = 90$ K. A diminuição ponderada da intensidade de interação antissimétrica e o aumento do EB com o acréscimo de Nd^{3+} , reforçam a ideia de que a presença do AFM *canted* é um fator determinante para a presença do EB.

Em particular, a amostra $\text{Dy}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}\text{CrO}_3$ apresenta EB positivo ($T < 5$ K) e EB negativo ($T > 5$ K). As curvas de ZFC-FC com baixos campos magnéticos, revelam um cruzamento das curvas na mesma temperatura em que ocorre a reversão do sinal de EB e uma temperatura de ordenamento associada ao Nd^{3+} em aproximadamente $T = 4$ K. Medidas de M vs H realizadas com diversos campos de resfriamento em $T = 3$ e 100 K confirmam a existência de EB positivo e negativo, respectivamente. Ainda, essas mesmas medidas indicam que acima de $H = 10$ kOe o EB não possui uma dependência significativa com o campo de resfriamento. Ademais, a medida de XMCD realizada nas bordas $L_{2,3}$ do Cr em $T = 30$ K com um campo magnético de 4 T, sugere a presença de uma componente ferromagnética que pode estar associada ao AFM *canted*.

Todas amostras do sistema $\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) apresentaram simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$. As informações extraídas do refinamento Rietveld sugerem mudanças quase imperceptíveis nos parâmetros de rede, causadas pelas proximidades nos valores entre os raios iônicos do Nd^{3+} e do Pr^{3+} . Medidas de M vs T nos modos ZFC-FC realizadas na amostra com 50% de Nd^{3+} revelam um aumento da magnitude da MR e uma diminuição da T_{comp} com o aumento do campo magnético. A MR pode estar acontecendo devido a um acoplamento antiparalelo entre os momentos do Cr^{3+} e dos íons terras-raras causados por um campo magnético interno negativo. Por sua vez, esse campo interno pode estar aumentando de magnitude com o aumento do campo magnético externo.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados deixam claro que explorações mais detalhadas desses materiais são altamente promissoras para a compreensão do EB, da MR e como eles se relacionam com os diferentes níveis de dopagens dos íons terras-raras. Nesse sentido, pretendemos no futuro:

- Realizar medidas de $M_{vs}H$ em diversas temperaturas e com diferentes campos de resfriamento em todas amostras do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$);
- Investigar a presença do H_{EB} máximo nas amostras com $x = 0,01$ e $0,05$ do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), tentando alterar parâmetros envolvidos na desordem, a exemplo do tamanho da partícula;
- Obter imagens de microscopia eletrônica para as amostras obtidas com tamanhos distintos para o sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$ ($x = 0,05$);
- Determinar a contribuição ferromagnética de todos os íons do sistema $Dy_xNd_{1-x}CrO_3$, realizando medidas de XMCD em diferentes temperaturas e sob a ação de vários campos magnéticos;
- Obter medidas de $M_{vs}H$ e $M_{vs}T$ em todas amostras dos sistemas $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $Dy_xPr_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) para verificar a contribuição das dopagens nas intensidades da magnetização reversa e nas intensidades das interações simétricas e antissimétricas;
- Investigar o papel da anisotropia na MR para o sistema $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$);
- Mapear a variação da T_N em função da dopagem dos íons terras-raras nos sistemas $Nd_xPr_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) e $Dy_xPr_{1-x}CrO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

REFERÊNCIAS

- [1] BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.
- [2] MATTHIAS, B.; VON HIPPEL, A. Domain Structure and Dielectric Response of Barium Titanate Single Crystals. **Phys. Rev.**, v. 73, n. 11, p. 1378–1384, 1948.
- [3] BLATTNER, H.; KANZIG, W.; MERZ, W. Herstellung und untersuchung von BaTiO₃ einkristallen. **Helvetica Physica Acta**, v. 22, n. 1, p. 35–65, 1949.
- [4] NIU, G. *et al.* Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si(001) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 7, p. 1232–1235, 2011.
- [5] FETEIRA, A. *et al.* BaTiO₃ - Based Ceramics for Tunable Microwave Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1082–1087, 2004.
- [6] SIMON-SEVEYRAT, L. *et al.* Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications. **Ceramics International**, v. 33, n. 1, p. 35–40, 2007.
- [7] GAJEVSKIS, A. *et al.* Structure and superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7-x}-BaTiO₃ composites. **Ferroelectrics**, v. 131, n. 1, p. 375–378, 1992.
- [8] MAENO, Y. *et al.* Superconductivity in a layered perovskite without copper. **Nature**, v. 372, n. 6506, p. 532–534, 1994.
- [9] CAVA, R. J. *et al.* Superconductivity near 30 K without copper: the Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ perovskite. **Nature**, v. 332, n. 6167, p. 814–816, 1988.
- [10] HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000.
- [11] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759–765, 2006.
- [12] BAIBICH, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472–2475, 1988.
- [13] JIN, S. *et al.* Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. **Science**, v. 264, n. 5157, p. 413–415, 1994.
- [14] MERONI, S. M. P. *et al.* Homogeneous and highly controlled deposition of low viscosity inks and application on fully printable perovskite solar cells. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 1–9, 2018.
- [15] ZHANG, X.-F. *et al.* Triazatetrabenzcorrole (TBC) as efficient dopant-free hole

- transporting materials for organo metal halide perovskite solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 159, p. 600–603, 2018.
- [16] YIN, X. *et al.* Mesoporous NiO nanosheet network as efficient hole transporting layer for stable inverted perovskite solar cells. **Materials Letters**, v. 231, p. 101–104, 2018.
- [17] BURSCHKA, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, v. 499, n. 7458, p. 316–319, 2013.
- [18] LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**, v. 501, n. 7467, p. 395–398, 2013.
- [19] ZHOU, H. *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. **Science**, v. 345, n. 6196, p. 542–546, 2014.
- [20] GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, v. 8, n. 7, p. 506–514, 2014.
- [21] SARKAR, T. *et al.* Antiphase boundary in antiferromagnetic multiferroic $\text{LuMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$: anomalous ferromagnetism, exchange bias effect and large vertical hysteretic shift. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, n. 31, p. 315801, 2018.
- [22] DASH, B. B.; RAVI, S. Magnetization reversal and exchange bias study in bulk $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.0 - 1.0$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 461, p. 91–99, 2018.
- [23] SARKAR, T.; ELIZABETH, S.; ANIL KUMAR, P. S. Electron doping induced exchange bias and cluster glass magnetism in multiferroic $\text{Sc}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{MnO}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 466, p. 225–233, 2018.
- [24] FITA, I. *et al.* Reversed exchange-bias effect associated with magnetization reversal in the weak ferrimagnet $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Physical Review B**, v. 97, n. 10, p. 104416, 2018.
- [25] DURÁN, A. *et al.* Reversal magnetization, spin reorientation, and exchange bias in YCrO_3 doped with praseodymium. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 1, p. 14409, 2018.
- [26] HUANG, P. *et al.* Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Eu}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3$ ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 530, p. 95–100, 2018.
- [27] HUANG, F. *et al.* The exchange bias behavior of BiFeO_3 nanoparticles with natural core-shell structure. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 2311, 2018.
- [28] PREJBEANU, I. L. *et al.* Thermally assisted MRAM. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 16, p. 165218, 2007.
- [29] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New Magnetic Anisotropy. **Physical Review**, v. 102, n. 5, p. 1413–1414, 1956.

- [30] KUMAR, A.; YUSUF, S. M. The phenomenon of negative magnetization and its implications. **Physics Reports**, v. 556, p. 1–34, 2015.
- [31] MCDANNALD, A. *et al.* Negative exchange bias in single-phase $\text{Dy}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CrO}_3$ induced by Nd doping. **Physical Review B**, v. 93, n. 18, p. 184430, 2016.
- [32] MEIKLEJOHN, W. H. Exchange Anisotropy—A Review. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 3, p. 1328–1335, 1962.
- [33] MAURI, D. *et al.* Simple model for thin ferromagnetic films exchange coupled to an antiferromagnetic substrate. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 3047–3049, 1987.
- [34] NOWAK, U.; MISRA, A.; USADEL, K. D. Domain state model for exchange bias. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 11, p. 7269–7271, 2001.
- [35] COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [36] LANGEVIN, P. Magnétisme et théorie des électrons. **Annales de chimie et de physique**, v. 5, p. 70–127, 1905.
- [37] BUTLER, R. F. **Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes**. Boston: Blackwell Science, 1992.
- [38] SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. New York: Cambridge University Press, 2011.
- [39] GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- [40] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [41] **Eletromagnetismo 2-VI**. Disponível em: <https://www.mspc.eng.br/dir10/em_2-6.shtml>. Acesso em: 17 dez. 2018.
- [42] NÉEL, L. Influence des fluctuations du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps. **Annales de Physique**, v. 10, n. 18, p. 5–105, 1932.
- [43] GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. Berlin New York: Springer, 2008.
- [44] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. [s.l.] Oxford University Press, 2001.
- [45] LEŽAIC, M. Applications of Multiferroics: from elementary Particles to new Memory Devices. **Innovative Supercomputing Deutschland**, v. 9, n. 1, p. 38–46, 2011.
- [46] GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Kristallochemie. **Die Naturwissenschaften**, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.

- [47] COEY, J. M. D.; VIRET, M.; VON MOLNÁR, S. Mixed-valence manganites. **Advances in Physics**, v. 48, n. 2, p. 167–293, 1999.
- [48] LIU, H.; YANG, X. A brief review on perovskite multiferroics. **Ferroelectrics**, v. 507, n. 1, p. 69–85, 2017.
- [49] ZENER, C. Interaction Between the display d Shells in the Transition Metals. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p. 440–444, 1951.
- [50] ZENER, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. **Physical Review**, v. 82, n. 3, p. 403–405, 1951.
- [51] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350–356, 1950.
- [52] ANDERSON, P. W. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. **Physical Review**, v. 115, n. 1, p. 2–13, 1959.
- [53] GOODENOUGH, J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃. **Physical Review**, v. 100, n. 2, p. 564–573, 1955.
- [54] KANAMORI, J. Crystal Distortion in Magnetic Compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 5, p. S14–S23, 1960.
- [55] TOKURA, Y. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides. **Science**, v. 288, n. 5465, p. 462–468, 2000.
- [56] DIONNE, G. F. **Magnetic Oxides**. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [57] MANNA, P. K.; YUSUF, S. M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity. **Physics Reports**, v. 535, n. 2, p. 61–99, 2014.
- [58] SOUSA, M. A. DE. **Estudo do fenômeno de exchange bias em bicamadas NiFe/IrMn e tricamadas NiFe/IrMn/Co**. 2013. 124 f. Universidade Federal de Goiás. 2013.
- [59] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 2, p. 203–232, 1999.
- [60] NOGUÉS, J. *et al.* Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, 2005.
- [61] STÖHR, J.; SIEGMANN, H. C. **Magnetism**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [62] KIWI, M. Exchange bias theory. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 234, n. 3, p. 584–595, 2001.
- [63] NÉEL, L. Étude théorique du couplage ferro-antiferromagnétique dans les couches minces.

Annales de Physique, v. 14, n. 2, p. 61–80, 1967.

[64] MALOZEMOFF, A. P. Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. **Physical Review B**, v. 35, n. 7, p. 3679–3682, 1987.

[65] MALOZEMOFF, A. P. Heisenberg-to-Ising crossover in a random-field model with uniaxial anisotropy. **Physical Review B**, v. 37, n. 13, p. 7673–7679, 1988.

[66] MALOZEMOFF, A. P. Mechanisms of exchange anisotropy (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 3874–3879, 1988.

[67] KOON, N. C. Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 25, p. 4865–4868, 1997.

[68] SCHULTHESS, T. C.; BUTLER, W. H. Consequences of Spin-Flop Coupling in Exchange Biased Films. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 20, p. 4516–4519, 1998.

[69] SCHULTHESS, T. C.; BUTLER, W. H. Coupling mechanisms in exchange biased films (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 8, p. 5510–5515, 1999.

[70] ZHANG, S. *et al.* Coercivity induced by random field at ferromagnetic and antiferromagnetic interfaces. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 198–199, p. 468–470, 1999.

[71] DIMITROV, D. V. *et al.* Effect of exchange interactions at antiferromagnetic/ferromagnetic interfaces on exchange bias and coercivity. **Physical Review B**, v. 58, n. 18, p. 12090–12094, 1998.

[72] KIWI, M. *et al.* Exchange bias model for Fe/FeF₂: Role of domains in the ferromagnet. **Europhysics Letters (EPL)**, v. 48, n. 5, p. 573–579, 1999.

[73] KIWI, M. *et al.* Exchange-bias systems with compensated interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 25, p. 3995–3997, 1999.

[74] KIWI, M. *et al.* Positive exchange bias model: Fe/FeF₂ and Fe/MnF₂ bilayers. **Solid State Communications**, v. 116, n. 6, p. 315–319, 2000.

[75] STILES, M. D.; MCMICHAEL, R. D. Model for exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers. **Physical Review B**, v. 59, n. 5, p. 3722–3733, 1999.

[76] SALAZAR-ALVAREZ, G. *et al.* Synthesis and Size-Dependent Exchange Bias in Inverted Core–Shell MnO|Mn₃O₄ Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 29, p. 9102–9108, 2007.

[77] ALI, M. *et al.* Antiferromagnetic layer thickness dependence of the IrMn/Co exchange-

- bias system. **Physical Review B**, v. 68, n. 21, p. 214420, 2003.
- [78] MUHAMMED SHAMEEM, P. V.; SENTHIL KUMAR, M. Training effect of the exchange bias in sputter deposited Fe_3O_4 thin films with varying thickness. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 458, p. 241–252, 2018.
- [79] JUNGBLUT, R. *et al.* Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ bilayers (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 10, p. 6659–6664, 1994.
- [80] KUNG, K. T. -Y.; LOUIE, L. K.; GORMAN, G. L. MnFe structure-exchange anisotropy relation in the NiFe/MnFe/NiFe system. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 8, p. 5634–5636, 1991.
- [81] UYAMA, H. *et al.* Effect of antiferromagnetic grain size on exchange-coupling field of $\text{Cr}_{70}\text{Al}_{30}/\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$ bilayers. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 9, p. 1258–1260, 1997.
- [82] ALLEGGRANZA, O.; CHEN, M. Effect of substrate and antiferromagnetic film's thickness on exchange-bias field (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 10, p. 6218–6222, 1993.
- [83] VAN DER ZAAG, P. J. *et al.* A study of the magnitude of exchange biasing in [111] $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ bilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 346–348, 1995.
- [84] TSUCHIYA, Y. *et al.* Exchange Anisotropy of $\text{CrN}_x/\text{FeN}_y/\text{CrN}_x$ Trilayer Thin Films Prepared by Reactive Sputtering. **Materials Transactions, JIM**, v. 38, n. 2, p. 91–98, 1997.
- [85] TANOUE, S. Fabrication of Exchange Coupled Films by Reactive Sputtering. **Journal of the Magnetism Society of Japan**, v. 21, n. 4_2, p. 529–532, 1997.
- [86] SKUBIC, B. *et al.* Exchange Coupling and Exchange Bias in FM/AFM Bilayers for a Fully Compensated AFM Interface. **Acta Physica Polonica A**, v. 115, n. 10, p. 25–29, 2009.
- [87] MEWES, T.; STAMPS, R. L. Exchange bias of antiferromagnets with random anisotropies and perfectly compensated interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 19, p. 3840–3842, 2004.
- [88] SUESS, D. *et al.* Exchange bias of polycrystalline antiferromagnets with perfectly compensated interfaces. **Physical Review B**, v. 67, n. 5, p. 54419, 2003.
- [89] ÖZTÜRK, M. *et al.* Coexistence of perpendicular and in-plane exchange bias using a single ferromagnetic layer in Pt/Co/Cr/CoO thin film. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 114, n. 1, p. 17008, 2016.
- [90] LIN, K.-W.; GUO, J.-Y. Tuning in-plane and out-of-plane exchange biases in $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cr}$ -oxide bilayers. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 12, p. 123913, 2008.

- [91] HAN, D.-H.; ZHU, J.-G.; JUDY, J. H. NiFe/NiO bilayers with high exchange coupling and low coercive fields. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 4996–4998, 1997.
- [92] HAN, D.-H. *et al.* Texture and surface/interface topological effects on the exchange and coercive fields of NiFe/NiO bilayers. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 1, p. 340–343, 1997.
- [93] UYAMA, H. *et al.* Relation between the Exchange-Coupling Field and the Grain Size in Cr₇₀Al₃₀/Fe₁₉Ni₈₁ Bilayers. **Journal of the Magnetism Society of Japan**, v. 21, n. 5, p. 911–914, 1997.
- [94] SOEYA, S. *et al.* NiO structure–exchange anisotropy relation in the Ni₈₁Fe₁₉/NiO films and thermal stability of its NiO film. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1604–1610, 1996.
- [95] TAKANO, K. *et al.* Interfacial Uncompensated Antiferromagnetic Spins: Role in Unidirectional Anisotropy in Polycrystalline Ni₈₁Fe₁₉/CoO Bilayers. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 6, p. 1130–1133, 1997.
- [96] WONG, B. Y. *et al.* Structural origin of magnetic biased field in NiMn/NiFe exchange coupled films. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7896–7904, 1996.
- [97] FUJIWARA, H. *et al.* Temperature dependence of the pinning field and coercivity of NiFe layers coupled with an antiferromagnetic FeMn layer. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 6286, 1996.
- [98] DEVASAHAYAM, A. J.; KRYDER, M. H. A study of the NiFe/NiMn exchange couple. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 32, n. 5, p. 4654–4656, 1996.
- [99] PORTIER, X.; PETFORD-LONG, A. K.; ANTHONY, T. C. HREM study of spin valves with MnNi pinning layer. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 33, n. 5, p. 3679–3681, 1997.
- [100] PARK, C.-M.; MIN, K.-I.; SHIN, K. H. Effects of surface topology and texture on exchange anisotropy in NiFe/Cu/NiFe/FeMn spin valves. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 6228, 1996.
- [101] MICHEL, R. P. *et al.* NiO exchange bias layers grown by direct ion beam sputtering of a nickel oxide target. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 32, n. 5, p. 4651–4653, 1996.
- [102] MOHAN, R.; GHOSH, M. P.; MUKHERJEE, S. Size dependent exchange bias in single-phase Zn_{0.3}Ni_{0.7}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 458, p. 193–199, 2018.
- [103] WANG, S.-W. *et al.* Size-dependent exchange bias in single phase Mn₃O₄ nanoparticles. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 11, p. 117502, 2016.

- [104] HUANG, X. H. *et al.* Size-dependent exchange bias in $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ nanoparticles. **Physical Review B**, v. 78, n. 22, p. 224408, 2008.
- [105] GIRI, S. K.; PODDAR, A.; NATH, T. K. Surface spin glass and exchange bias effect in $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites nano particles. **AIP Advances**, v. 1, n. 3, p. 32110, 2011.
- [106] TSUNODA, M. *et al.* Effect of surface cleaning of substrate on the exchange coupling field in Ni-Fe/25at%Ni-Mn films. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 33, n. 5, p. 3688–3690, 1997.
- [107] TSUNODA, M. *et al.* Microstructure of antiferromagnetic layer affecting on magnetic exchange coupling in trilayered Ni-Fe/25 at% Ni-Mn/Ni-Fe films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 171, n. 1–2, p. 29–44, 1997.
- [108] COUTRIM, L. T. *et al.* Compensation temperatures and exchange bias in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoIrO}_6$. **Physical Review B**, v. 93, n. 17, p. 174406, 2016.
- [109] WANG, B. M. *et al.* Large Exchange Bias after Zero-Field Cooling from an Unmagnetized State. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 7, p. 77203, 2011.
- [110] COUTRIM, L. T. *et al.* Influence of spin glass-like magnetic relaxation on the zero-field-cooled exchange bias effect. **Physical Review B**, v. 98, n. 6, p. 64426, 2018.
- [111] MAITY, T. *et al.* Superspin Glass Mediated Giant Spontaneous Exchange Bias in a Nanocomposite of BiFeO_3 – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 10, p. 107201, 2013.
- [112] NAYAK, A. K. *et al.* Large Zero-Field Cooled Exchange-Bias in Bulk Mn_2PtGa . **Physical Review Letters**, v. 110, n. 12, p. 127204, 2013.
- [113] TIAN, F. *et al.* Giant spontaneous exchange bias triggered by crossover of superspin glass in Sb-doped $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Ga}_{12}$ Heusler alloys. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 30801, 2016.
- [114] YUITOO, I.; KITADA, M. Influence of Oxidation on Exchange Coupling of Gamma-FeMn/NiFe Bilayer Thin-Films. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 57, n. 5, p. 549–554, 1993.
- [115] RUSSAK, M. A. MnFe and NiFe Thin Films and Magnetic Exchange Bilayers. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 136, n. 6, p. 1793–1798, 1989.
- [116] UNEYAMA, K.; TSUNODA, M.; TAKAHASHI, M. Influence of gas adsorption at the interface on the exchange coupling field of Ni-Fe/25at%Ni-Mn/Ni-Fe films. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 33, n. 5, p. 3685–3687, 1997.
- [117] CHOPRA, H. D. *et al.* Nanostructure, interfaces, and magnetic properties in giant magnetoresistive NiO-Co-Cu-based spin valves. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 4017–4019, 1997.

- [118] SORT, J. *et al.* Enhancement of exchange bias through a non-magnetic spacer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. 355–356, 2004.
- [119] GÖKEMEIJER, N. J. *et al.* Long-range exchange coupling between a ferromagnet and an antiferromagnet across a nonmagnetic spacer layer. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 4999–5001, 1997.
- [120] GÖKEMEIJER, N.; AMBROSE, T.; CHIEN, C. Long-Range Exchange Bias across a Spacer Layer. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 21, p. 4270–4273, 1997.
- [121] GARCIA, F. *et al.* Large anomalous enhancement of perpendicular exchange bias by introduction of a nonmagnetic spacer between the ferromagnetic and antiferromagnetic layers. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 17, p. 3537–3539, 2003.
- [122] CAREY, M. J.; BERKOWITZ, A. E. Exchange anisotropy in coupled films of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ with NiO and $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 24, p. 3060–3062, 1992.
- [123] LAI, C.-H. *et al.* Exchange anisotropy in $\text{NiFe}/\text{Fe-doped NiO}$ bilayers. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 4990–4992, 1997.
- [124] MORAN, T. J.; GALLEGO, J. M.; SCHULLER, I. K. Increased exchange anisotropy due to disorder at permalloy/ CoO interfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 3, p. 1887–1891, 1995.
- [125] NOGUÉS, J. *et al.* Large exchange bias and its connection to interface structure in FeF_2 – Fe bilayers. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 22, p. 3186–3188, 1996.
- [126] VAN DER ZAAG, P. J. *et al.* Exchange biasing in MBE grown $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ bilayers: The antiferromagnetic layer thickness dependence. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 5103, 1996.
- [127] HOSHINO, K. *et al.* Magnetoresistance and Interlayer Exchange Coupling between Magnetic Layers in $\text{Fe-Mn}/\text{Ni-Fe-Co}/\text{Cu}/\text{Ni-Fe-Co}$ Multilayers. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 33, n. Part 1, No. 3A, p. 1327–1333, 1994.
- [128] GANGOPADHYAY, S. *et al.* Magnetic properties of ultrafine Co particles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 28, n. 5, p. 3174–3176, 1992.
- [129] LAI, C.-H. *et al.* Temperature dependence of magnetoresistance in spin valves with different thicknesses of NiO . **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 8, p. 3989–3991, 1997.
- [130] MARKOVICH, V. *et al.* Exchange bias training effect in phase separated polycrystalline $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 49–56, 2016.
- [131] MORAN, T. J.; SCHULLER, I. K. Effects of cooling field strength on exchange anisotropy at permalloy/ CoO interfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 8, p. 5109–5111,

1996.

- [132] IJIRI, Y. *et al.* Perpendicular Coupling in Exchange-Biased $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ Superlattices. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 3, p. 608–611, 1998.
- [133] MORAN, T. J. *et al.* Perpendicular coupling at $\text{Fe}-\text{FeF}_2$ interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 5, p. 617–619, 1998.
- [134] TAKAHASHI, M. *et al.* A Study of Exchange Anisotropy in $\text{Co}-\text{CoO}$ Evaporated Thin Films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 6, p. 1093–1106, 1980.
- [135] NOGUÉS, J. *et al.* Positive Exchange Bias in FeF_2 - Fe Bilayers. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 24, p. 4624–4627, 1996.
- [136] JESUS, J. R. *et al.* Study of exchange bias in single-phase $\text{Dy}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CrO}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 779, p. 577–581, 2019.
- [137] HONG, F. *et al.* Positive and negative exchange bias effects in the simple perovskite manganite NdMnO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 10, 2012.
- [138] SHI, L. R. *et al.* Positive and negative exchange bias effects from magnetization reversal in Ho^{3+} doped $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 433, p. 104–108, 2017.
- [139] BILLONI, O. V.; TAMARIT, F. A.; CANNAS, S. A. Disorder-induced mechanism for positive exchange bias fields. **Physical Review B**, v. 88, n. 2, p. 20405, 2013.
- [140] NÉEL, L. Ann. Phys. Paris. **Ann. Phys. (Paris)**, 1948.
- [141] XIE, L. *et al.* Coexistence of magnetization reversal and exchange bias in Mn-substituted CuCrO_2 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 703–709, 2019.
- [142] LI, C. *et al.* Magnetization reversal induced by Mn substitution in spinel chromite NiCr_2O_4 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 12, p. 5571–5577, 2018.
- [143] COUTINHO, P. V.; BARROZO, P. Influence of the heat treatment on magnetization reversal of orthorhombic perovskites $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Applied Physics A**, v. 124, n. 10, p. 668, 2018.
- [144] FUKUSHIMA, N. *et al.* New Layered Vanadium Oxide with Negative Magnetization, $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{8-\delta}$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 32, n. Part 2, No. 2A, p. L190–L192, 1993.
- [145] BARTOLOMÉ, F.; BARTOLOMÉ, J.; CAMPO, J. Negative magnetization and phase segregation in $\text{NdMnO}_{3+\delta}$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 312–313, p. 769–771, 2002.
- [146] MURTHY, P. S. R. *et al.* Disorder induced negative magnetization in LaSrCoRuO_6 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 22, p. 3704–3709, 2010.

- [147] PAWAR, R. P. *et al.* Studies on $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) ceramics having negative magnetization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 354, p. 303–308, 2014.
- [148] BORA, T.; RAVI, S. Negative magnetization and the tunable exchange bias field in $\text{LaCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 358–359, p. 208–211, 2014.
- [149] WANG, L. G. *et al.* Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 15, p. 152406, 2015.
- [150] POMIRO, F. *et al.* Spin reorientation, magnetization reversal, and negative thermal expansion observed in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$). **Physical Review B**, v. 94, n. 13, p. 134402, 2016.
- [151] LI, C. L. *et al.* Negative magnetization induced by Mn doping in YCrO_3 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 432, p. 77–81, 2017.
- [152] XIE, X. *et al.* Negative Zero-Field-Cooled Magnetization in $\text{YMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ due to Giant Coercivity and Trapped Field. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 175–180, 2018.
- [153] BISWAS, S.; PAL, S. Negative Magnetization in Perovskite RTO_3 ($\text{R} = \text{Rare-earth}$, $\text{T} = \text{Cr/Mn}$). **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 206–217, 2018.
- [154] LI, C. *et al.* Negative magnetization and the sign reversal of exchange bias field in $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$). **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 9, p. 93902, 2018.
- [155] LI, C. L. *et al.* Negative magnetization and exchange bias effect in Fe-doped CoCr_2O_4 . **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15446–15452, 2018.
- [156] CHAKRABORTY, T. *et al.* High temperature negative magnetization, spin reorientation and their suppression with magnetic field in $\text{ErFe}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_3$ single crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 767, p. 392–397, 2018.
- [157] BAI, Y. *et al.* Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of EuCrO_3 . **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, p. 26101, 2018.
- [158] MENYUK, N.; DWIGHT, K.; WICKHAM, D. G. Magnetization Reversal and Asymmetry in Cobalt Vanadate (IV). **Physical Review Letters**, v. 4, n. 3, p. 119–120, 1960.
- [159] SAKAMOTO, N. Magnetic Properties of Cobalt Titanate. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 17, n. 1, p. 99–102, 1962.
- [160] SCHULKES, J. A.; BLASSE, G. Crystallographic and Magnetic properties of the systems lithium ferrite-aluminate and lithium ferrite-gallate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, n. 12, p. 1651–1655, 1963.
- [161] ABE, M.; KAWACHI, M.; NOMURA, S. Compensation Temperature of Spontaneous

- Magnetization in Spinel Fe_2MoO_4 . **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 31, n. 3, p. 940–940, 1971.
- [162] ZHANG, H. *et al.* Compensation effect and magnetostriction in $\text{CoCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. **Physica Status Solidi (b)**, v. 250, n. 7, p. 1287–1292, 2013.
- [163] GORTER, E. W.; SCHULKES, J. A. Reversal of Spontaneous Magnetization as a Function of Temperature in LiFeCr Spinels. **Physical Review**, v. 90, n. 3, p. 487–488, 1953.
- [164] RAIS, A.; GISMELSEED, A. M.; AL-OMARI, I. A. On the magnetic compensation effect of lithium-chromium ferrites $\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.55$). **Physica Status Solidi (b)**, v. 242, n. 14, p. 2949–2955, 2005.
- [165] ANTOSHINA, L. G.; GORYAGA, A. N.; SAN'KOV, V. V. Temperature dependence of spontaneous magnetization of spinel ferrites with a frustrated magnetic structure. **Physics of the Solid State**, v. 42, n. 8, p. 1488–1491, 2000.
- [166] RAJEEVAN, N. E. *et al.* Magnetoelectric behavior of ferrimagnetic $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$ ($x = 0, 0.1$ and 0.3) thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 13, p. 1760–1765, 2011.
- [167] HONG, Y. J. *et al.* Spin Rotation at Compensation Point Studies $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by Mössbauer Spectroscopy. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 40, n. 4, p. 2808–2810, 2004.
- [168] PAUTHENET, R. Spontaneous Magnetization of Some Garnet Ferrites and the Aluminum Substituted Garnet Ferrites. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 3, p. 253–255, 1958.
- [169] LÜTHI, B. Anomalous Magnetizations in the Yttrium Gallium Iron Garnet System and the Exchange Constant of Yttrium Iron Garnet. **Physical Review**, v. 148, n. 2, p. 519–521, 1966.
- [170] PARK, I. J.; KANG, K. U.; KIM, C. S. Temperature-Dependent Magnetic Properties of Bismuth Substituted Terbium–Iron Garnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 42, n. 10, p. 2882–2884, 2006.
- [171] PARK, I. J.; KIM, C. S. Structural and magnetic characteristics of bismuth substituted holmium iron garnet. **Physica Status Solidi (b)**, v. 244, n. 12, p. 4562–4565, 2007.
- [172] CHUKALKIN, Y. G.; SHTIRTS, V. R. Peculiarities of Magnetic Properties of the Garnet $\text{Y}_{2.25}\text{Gd}_{0.75}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Irradiated by Fast Neutrons. **Physica Status Solidi (a)**, v. 173, n. 2, p. 459–465, 1999.
- [173] HASE, M. *et al.* Negative magnetization of $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: A spin system composed of distorted honeycomb lattices and linear chains. **Physical Review B**, v. 84, n. 10, p. 104402,

2011.

[174] TUNG, L. D. *et al.* Magnetization reversal in orthovanadate RVO_3 compounds ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{and Y}$): Inhomogeneities caused by defects in the orbital sector of quasi-one-dimensional orbital systems. **Physical Review B**, v. 75, n. 10, p. 104404, 2007.

[175] NGUYEN, H. C.; GOODENOUGH, J. B. Magnetic studies of some orthovanadates. **Physical Review B**, v. 52, n. 1, p. 324–334, 1995.

[176] HEMBERGER, J. *et al.* Complex interplay of $3d$ and $4f$ magnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnO}_3$. **Physical Review B**, v. 70, n. 2, p. 24414, 2004.

[177] PEÑA, O. *et al.* Intra- and inter-network interactions in magnetic oxides. **Physica B: Condensed Matter**, v. 384, n. 1–2, p. 57–61, 2006.

[178] JUNG, J.-S. *et al.* Magnetocapacitive effects in the Néel N-type ferrimagnet SmMnO_3 . **Physical Review B**, v. 82, n. 21, p. 212403, 2010.

[179] ZHANG, S. *et al.* Transition of magnetic state from A -type antiferromagnetic to ferromagnetic in electron-doped $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 16, p. 3100–3102, 2004.

[180] Spin reversal in $\text{Gd}(\text{Me}, \text{Mn})\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$). **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 43, n. 3, p. 706–709, 2004.

[181] ZHANG, R. R. *et al.* Magnetization reversal in the Cr-doped manganite $\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Mn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 519, p. 92–96, 2012.

[182] COOKE, A. H.; MARTIN, D. M.; WELLS, M. R. Magnetic interactions in gadolinium orthochromite, GdCrO_3 . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 7, n. 17, p. 3133, 1974.

[183] YOSHII, K. Magnetic Properties of Perovskite GdCrO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 159, n. 1, p. 204–208, 2001.

[184] JAISWAL, A. *et al.* Magnetic and dielectric properties and Raman spectroscopy of GdCrO_3 nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 1, p. 13912, 2010.

[185] MANNA, P. K. *et al.* Coexistence of sign reversal of both magnetization and exchange bias field in the core-shell type $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3$ nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 24, p. 242508, 2010.

[186] SU, Y. *et al.* Magnetization reversal and $\text{Yb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ spin ordering at low temperature for perovskite YbCrO_3 chromites. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 1, p. 13905, 2010.

[187] JEONG, Y. K. *et al.* Temperature-induced magnetization reversal and ultra-fast magnetic switch at low field in SmFeO_3 . **Solid State Communications**, v. 152, n. 13, p. 1112–1115, 2012.

- [188] YUAN, S. J. *et al.* Spin switching and magnetization reversal in single-crystal NdFeO₃. **Physical Review B**, v. 87, n. 18, p. 184405, 2013.
- [189] YOSHII, K. *et al.* Magnetic Properties of La_{1-x}Pr_xCrO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 162, n. 1, p. 84–89, 2001.
- [190] SHARMA, N. *et al.* Hysteresis in magnetization–temperature curves of the orthochromite La_{0.1}Gd_{0.9}CrO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 545, p. 50–52, 2012.
- [191] ADACHI, H.; INO, H. A ferromagnet having no net magnetic moment. **Nature**, v. 401, n. 6749, p. 148–150, 1999.
- [192] CHEN, X. H. *et al.* Anomalies at the compensation temperature in the zero-magnetization ferromagnet (Sm,Gd)Al₂. **Physical Review B**, v. 72, n. 5, p. 54436, 2005.
- [193] ADACHI, H. *et al.* Zero-Magnetization Ferromagnet Proven by Helicity-Switching Compton Scattering. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 12, p. 127202, 2001.
- [194] TAYLOR, J. W. *et al.* Temperature dependence of the spin and orbital magnetization density in Sm_{0.982}Gd_{0.018}Al₂ around the spin-orbital compensation point. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 66, n. 16, p. 1613191–1613194, 2002.
- [195] HE, L. Zero-magnetization ferromagnet induced by hydrogenation. **Solid State Communications**, v. 151, n. 14–15, p. 985–987, 2011.
- [196] WANG, Y. *et al.* Hydrogen absorption and field-dependent diamagnetism of SmNiAl. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 2, p. 535–544, 2007.
- [197] WANG, Y. T. *et al.* Anomalous diamagnetism of SmNiAl due to hydrogenation and field cooling. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 7, p. 72505, 2006.
- [198] LI, Z.-P. *et al.* Anomalous Spontaneous Reversal in Magnetic Heterostructures. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 13, p. 137201, 2006.
- [199] CHAUDHARI, P.; CUOMO, J. J.; GAMBINO, R. J. Amorphous metallic films for magneto-optic applications. **Applied Physics Letters**, v. 22, n. 7, p. 337–339, 1973.
- [200] DEMIRTAS, S. *et al.* Tunable magnetic thermal hysteresis in transition metal (Fe, Co, CoNi)/rare earth (Gd) multilayers. **Physical Review B**, v. 72, n. 18, p. 184433, 2005.
- [201] CHERN, G. *et al.* Observation of an antiparallel magnetic state in Fe₃O₄/Mn₃O₄ superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 5, p. 598–600, 2000.
- [202] MANDAL, P. *et al.* Spin reorientation and magnetization reversal in the perovskite oxides, YFe_{1-x}Mn_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.45): A neutron diffraction study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 408–413, 2013.
- [203] MAO, J. *et al.* Tunable exchange bias effects in perovskite YFe_{0.5}Cr_{0.5}O₃. **Solid State**

Communications, v. 151, n. 24, p. 1982–1985, 2011.

[204] MAO, J. *et al.* Temperature- and magnetic-field-induced magnetization reversal in perovskite $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 19, p. 192510, 2011.

[205] DASARI, N. *et al.* Weak ferromagnetism and magnetization reversal in $\text{YFe}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{O}_3$. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 99, n. 1, p. 17008, 2012.

[206] BELIK, A. A. Origin of Magnetization Reversal and Exchange Bias Phenomena in Solid Solutions of BiFeO_3 – BiMnO_3 : Intrinsic or Extrinsic? **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 2015–2021, 2013.

[207] LAMARCHE, G. *et al.* Low-field negative magnetization and coercive-field magnetization reversal in transition metal chalcogenides; Cr_2FeSe_4 magnetic structure from neutron diffraction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 4, p. 884–890, 2008.

[208] LAMARCHE, G. L. AND F. L. AND A.-M. Giant diamagnetism in Cr, Fe selenides up to 310 K. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 53, n. 3, p. 378, 2001.

[209] SNYDER, G. J.; CAILLAT, T.; FLEURIAL, J.-P. Thermoelectric, transport, and magnetic properties of the polaron semiconductor $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{Se}_4$. **Physical Review B**, v. 62, n. 15, p. 10185–10193, 2000.

[210] MARKOVICH, V. *et al.* Metastable diamagnetic response of 20 nm $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ particles. **Physical Review B**, v. 77, n. 1, p. 14423, 2008.

[211] MARKOVICH, V. *et al.* Metastable diamagnetism in the manganite $\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$. **Physical Review B**, v. 74, n. 17, p. 174408, 2006.

[212] CLAUS, H.; VEAL, B. W. Apparent diamagnetic response of an inhomogeneous ferromagnet. **Physical Review B**, v. 56, n. 2, p. 872–876, 1997.

[213] MCCARTHY, G. J.; GALLAGHER, P. V.; SIPE, C. Crystal chemistry of catalyst materials. I. Composition and unit cell parameters of “ REMnO_3 ” phases prepared in air. **Materials Research Bulletin**, v. 8, n. 11, p. 1277–1284, 1973.

[214] PRADO-GONJAL, J. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 1, p. 313–320, 2013.

[215] GALDON, A.; GUILLEM, M. Preparation of mixed oxides MNdO_3 , with $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$. Comparison of several methods. **Solid State Ionics**, v. 63–65, p. 66–70, 1993.

[216] WANG, S. *et al.* Low temperature hydrothermal synthesis, structure and magnetic properties of RECrO_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). **Dalton Trans.**, v. 44, n. 39, p. 17201–17208, 2015.

[217] WANG, S. *et al.* Shape tuneable synthesis of perovskite structured rare-earth chromites

- RECrO₃ via a mild hydrothermal method. **CrystEngComm**, v. 19, n. 43, p. 6436–6442, 2017.
- [218] MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion Route to Fine Particle Perovskite Oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 102, n. 1, p. 267–276, 1993.
- [219] ARAKAWA, T.; TSUCHI-YA, S.; SHIOKAWA, J. Catalytic activity of rare-earth orthoferrites and orthochromites. **Materials Research Bulletin**, v. 16, n. 1, p. 97–103, 1981.
- [220] TAGUCHI, H. Relationship between Crystal Structure and Electrical Properties of Nd(Cr_{1-x}Fe_x)O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 131, n. 1, p. 108–114, 1997.
- [221] DU, Y. *et al.* Structure, magnetic, and thermal properties of Nd_{1-x}La_xCrO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0). **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 9, p. 93914, 2010.
- [222] BARTOLOME, F. *et al.* Specific heat and magnetic interactions in NdCrO₃. **Physical Review B**, v. 62, n. 2, p. 1058–1066, 2000.
- [223] LEI, S. *et al.* General synthesis of rare-earth orthochromites with quasi-hollow nanostructures and their magnetic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11982, 2013.
- [224] HORNREICH, R. M. *et al.* Magneto-optical and magnetization studies in the rare-earth orthochromites. VI. NdCrO₃. **Physical Review B**, v. 12, n. 11, p. 5094–5104, 1975.
- [225] INDRA, A. *et al.* Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic NdCrO₃. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 16, p. 166005, 2016.
- [226] SHANKER, J. *et al.* Colossal dielectric, relaxor ferroelectric, diamagnetic and weak ferromagnetic properties of NdCrO₃ perovskite nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 7, p. 5595–5604, 2019.
- [227] TAGUCHI, H.; NAGAO, M.; TAKEDA, Y. Relationship between the Electrical Properties and Crystal Structure of (La_{1-x}Nd_x)CrO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 236–241, 1995.
- [228] CHAKRABORTY, K. R. *et al.* Low-temperature neutron diffraction study of La_{1-x}Nd_xCrO₃ (x = 0.05, 0.1, 0.2 and 0.25). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 301, n. 1, p. 74–78, 2006.
- [229] SELVADURAI, A. P. B. *et al.* Structural, magnetic and electrical analysis of La_{1-x}Nd_xCrO₃ (0.00 < x < 0.15): synthesised by sol–gel citrate combustion method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 80, n. 3, p. 827–839, 2016.
- [230] KHOMCHENKO, V. A. *et al.* Negative magnetization in La_{0.75}Nd_{0.25}CrO₃ perovskite. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5662–5665, 2008.
- [231] PALGUEV, S. Investigation of mixed rare-earth element—alkaline-earth element

- chromites. **Solid State Ionics**, v. 13, n. 1, p. 65–70, 1984.
- [232] HIROTA, K. *et al.* Formation, sintering, and electrical conductivity of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) using citric acid as a gelling agent. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 14, p. 2335–2344, 2002.
- [233] TAGUCHI, H. Relation between Electrical Properties and Cation-Anion-Cation Overlap in $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 367–371, 1995.
- [234] TAGUCHI, H. Spin State of Cobalt Ion in $\text{Nd}(\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 122, n. 2, p. 297–302, 1996.
- [235] TROYANCHUK, I. O. *et al.* Inhomogeneous magnetic states in the $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ system. **Physics of the Solid State**, v. 46, n. 10, p. 1878–1883, 2004.
- [236] TROYANCHUK, I. O. *et al.* Magnetic structure of the manganites heavily doped by Fe and Cr ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 312, n. 2, p. 470–475, 2007.
- [237] BORA, T.; RAVI, S. Sign Reversal of Magnetization and Ferromagnetism in $\text{NdCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ to 0.50). **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 3, p. 869–872, 2015.
- [238] BORA, T.; RAVI, S. Bipolar switching of magnetization and tunable exchange bias in $\text{NdCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0 - 0.30$). **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 6, p. 63901, 2014.
- [239] BORA, T.; RAVI, S. Sign reversal of magnetization and tunable exchange bias field in $\text{NdCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05 - 0.2$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 386, p. 85–91, 2015.
- [240] SHARANNIA, M. P. *et al.* Observation of magnetization and exchange bias reversals in $\text{NdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 430, p. 109–113, 2017.
- [241] TROYANCHUK, I. O. *et al.* Magnetic phase transition and magnetoresistive effect in $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x)\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}$). **Low Temperature Physics**, v. 26, n. 1, p. 28–31, 2000.
- [242] TROYANCHUK, I. O. *et al.* Magnetic phase diagram of the system of manganites $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$. **Low Temperature Physics**, v. 28, n. 1, p. 45–48, 2002.
- [243] LIAO, D.-Q. *et al.* Structural, magnetic, and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ ($x \leq 0.3$). **Physica B: Condensed Matter**, v. 394, n. 1, p. 104–110, 2007.
- [244] BERTAUT, E. F.; MARESCHAL, J. Structure magnétique de DyCrO_3 . **Journal de Physique**, v. 29, n. 1, p. 67–73, 1968.
- [245] SARDAR, K. *et al.* Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 1, p. 48–56, 2011.

- [246] MCDANNALD, A.; KUNA, L.; JAIN, M. Magnetic and magnetocaloric properties of bulk dysprosium chromite. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 11, 2013.
- [247] LAL, H. B.; GAUR, K.; DWIVEDI, R. D. Magnetic susceptibility of heavy rare-earth orthochromites at higher temperature. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 1, p. 9–11, 1995.
- [248] AHSAN, R. *et al.* Sol–gel synthesis of DyCrO₃ and 10% Fe-doped DyCrO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic hydrogen production abilities. **RSC Advances**, v. 8, n. 26, p. 14258–14267, 2018.
- [249] HORNREICH, R. M. Magnetic interactions and weak ferromagnetism in the rare-earth orthochromites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 7, n. 1, p. 280–285, 1978.
- [250] MCDANNALD, A. *et al.* Magnetic exchange interactions of rare-earth-substituted DyCrO₃ bulk powders. **Physical Review B**, v. 91, n. 22, p. 224415, 2015.
- [251] YOSHII, K.; NAKAMURA, A. Reversal of Magnetization in La_{0.5}Pr_{0.5}CrO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 155, n. 2, p. 447–450, 2000.
- [252] GORDON, J. D. *et al.* Magnetization studies in the rare-earth orthochromites. V. TbCrO₃ and PrCrO₃. **Physical Review B**, v. 13, n. 7, p. 3012–3017, 1976.
- [253] YOSHII, K. Positive exchange bias from magnetization reversal in La_{1-x}Pr_xCrO₃ (x similar to 0.7-0.85). **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 14, 2011.
- [254] DENG, D. *et al.* Cooling field tuned magnetic phase transition and exchange bias-like effect in Y_{0.9}Pr_{0.1}CrO₃. **Applied Physics Letters**, v. 107, n. 10, p. 102404, 2015.
- [255] KUMAR, S. *et al.* Structural, magnetic, magnetocaloric and specific heat investigations on Mn doped PrCrO₃ orthochromites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 19, p. 195802, 2017.
- [256] KUMAR, A. *et al.* Strain control of Urbach energy in Cr-doped PrFeO₃. **Applied Physics A**, v. 123, n. 9, p. 576, 2017.
- [257] RAVEAU, B.; MAIGNAN, A.; MARTIN, C. Insulator–Metal Transition Induced by Cr and Co Doping in Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 162–166, 1997.
- [258] DAMAY, F. *et al.* Neutron diffraction evidence for a new ferromagnetic phase in Cr doped Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 25, p. 3772–3774, 1998.
- [259] KUMAR, V. S.; MAHENDIRAN, R. Effect of impurity doping at the Mn-site on magnetocaloric effect in Pr_{0.6}Ca_{0.4}Mn_{0.96}B_{0.04}O₃ (B=Al, Fe, Cr, Ni, Co, and Ru). **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 2, p. 23903, 2011.

- [260] HUANG, S. *et al.* The effect of Fe^{3+} substitution on the negative magnetization and exchange bias in $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 476, p. 171–176, 2019.
- [261] FABIAN, F. A. *et al.* Reversal magnetization dependence with the Cr and Fe oxidation states in $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 408, p. 94–98, 2016.
- [262] WANG, S. *et al.* Hydrothermal preparation of perovskite structures DyCrO_3 and HoCrO_3 . **Dalton Transactions**, v. 45, n. 44, p. 17593–17597, 2016.
- [263] ZHANG, H. *et al.* Reversal of spontaneous magnetization and spontaneous exchange bias for $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$: The effect of Y doping. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 20, 2017.
- [264] ATHAYDE, D. D. *et al.* Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6555–6571, 2016.
- [265] GUINEBRETIÈRE, R. **X-ray diffraction by polycrystalline materials**. London Newport Beach, CA: ISTE, 2007.
- [266] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY Diffraction**. second ed. Canadá: ADDISON-WESLEY, 1978.
- [267] DAS, R.; HAMID, M. E. A.; ABD, S. B. Current Applications of X-ray Powder Diffraction - A Review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 38, n. 2, p. 95–109, 2014.
- [268] RAMRAKHIANI, M.; PARASHAR, P.; DATT, S. C. Study of the degree of crystallinity in eudragit/poly(methyl methacrylate) polyblends by X-ray diffraction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 5, p. 1835–1838, 2005.
- [269] YASHPAL; SHARMA, V.; KUMAR, B. V. M. Issues in Determining Size of Nano-crystalline Ceramic Particles by X-ray Diffraction. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 3534–3538, 2015.
- [270] CORRÊA, C. A. *et al.* Phase transitions of Cu_{3+x}Si observed by temperature-dependent x-ray powder diffraction. **Intermetallics**, v. 91, p. 129–139, 2017.
- [271] TAKAYAMA, T.; MURAO, R.; KIMURA, M. Quantitative Analysis of Mineral Phases in Iron-ore Sinter by the Rietveld Method of X-ray Diffraction Patterns. **ISIJ International**, v. 58, n. 6, p. 1069–1078, 2018.
- [272] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**, 2000.
- [273] PECHARSKY, V. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: Springer, 2009.
- [274] RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures.

Journal of Applied Crystallography, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

[275] HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467–474, 1987.

[276] ZHOU, X. *et al.* XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. **Solid Earth Sciences**, v. 3, n. 1, p. 16–29, 2018.

[277] YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. Chester, England Oxford New York: International Union of Crystallography Oxford University Press, 1993.

[278] SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, p. 98–100, 1918.

[279] KHORSAND ZAK, A. *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251–256, 2011.

[280] LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

[281] KLEINER, R. *et al.* Superconducting quantum interference devices: State of the art and applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 92, n. 10, p. 1534–1548, 2004.

[282] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. **Die Naturwissenschaften**, v. 21, n. 44, p. 787–788, 1933.

[283] JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. **Physics Letters**, v. 1, n. 7, p. 251–253, 1962.

[284] KAMENEV, K. V.; SANCHEZ-BENITEZ, J.; TANCHARAKORN, S. Miniature diamond anvil cell for ^3He insert into quantum design physical property measurement system. **High Pressure Research**, v. 27, n. 1, p. 189–192, 2007.

[285] GARCIA, F. **Estudo da Instabilidade Magnética do Co por Dicroísmo Circular Magnético de Raios-X nos Compostos RCo_x ($x = 2$ ou 3)**. 2000. 267 f. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. 2000.

[286] CUARTERO, V. *et al.* X-ray magnetic circular dichroism study of the magnetic anisotropy on TbMnO_3 . **Physical Review B**, v. 91, n. 16, p. 165111, 2015.

[287] ERSKINE, J. L.; STERN, E. A. Calculation of the $M_{2,3}$ magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. **Physical Review B**, v. 12, n. 11, p. 5016–5024, 1975.

- [288] THOLE, B. T.; VAN DER LAAN, G.; SAWATZKY, G. A. Strong Magnetic Dichroism Predicted in the $M_{4,5}$ X-Ray Absorption Spectra of Magnetic Rare-Earth Materials. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 19, p. 2086–2088, 1985.
- [289] VAN DER LAAN, G. *et al.* Experimental proof of magnetic x-ray dichroism. **Physical Review B**, v. 34, n. 9, p. 6529–6531, 1986.
- [290] SCHÜTZ, G. *et al.* Absorption of circularly polarized x rays in iron. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 7, p. 737–740, 1987.
- [291] SCHÜTZ, G. *et al.* Spin-dependent extended x-ray-absorption fine structure: Probing magnetic short-range order. **Physical Review Letters**, v. 62, n. 22, p. 2620–2623, 1989.
- [292] EBERT, H.; STRANGE, P.; GYORFFY, B. L. Theory of circularly polarized x-ray absorption by ferromagnetic Fe. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 3055–3057, 1988.
- [293] CHEN, C. T. *et al.* Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the $L_{2,3}$ edges of nickel. **Physical Review B**, v. 42, n. 11, p. 7262–7265, 1990.
- [294] VAN DER LAAN, G.; THOLE, B. T. Strong magnetic x-ray dichroism in $2p$ absorption spectra of $3d$ transition-metal ions. **Physical Review B**, v. 43, n. 16, p. 13401–13411, 1991.
- [295] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- [296] FISHER, M. E. Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet. **Philosophical Magazine**, v. 7, n. 82, p. 1731–1743, 1962.
- [297] MORIYA, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. **Physical Review**, v. 120, n. 1, p. 91–98, 1960.
- [298] STAUB, U. *et al.* Interplay of Fe and Tm moments through the spin-reorientation transition in $TmFeO_3$. **Physical Review B**, v. 96, n. 17, p. 174408, 2017.
- [299] Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 31 dez. 2014.
- [300] REN, Y. *et al.* Orbital-ordering-induced phase transition in $LaVO_3$ and $CeVO_3$. **Physical Review B**, v. 67, n. 1, p. 14107, 2003.
- [301] TROYANCHUK, I. O. *et al.* Spin-reorientational transitions in low-doped $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganites: the evidence of an inhomogeneous magnetic state. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 50, p. 8865–8880, 2003.

Apêndice A – Resultados parciais para o sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($x \leq 0,9$)

Foram produzidas amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($x \leq 0,9$) pelo método de co-precipitação calcinadas em 700 °C por 3 horas. Medidas de DRX aliadas ao refinamento Rietveld, apresentadas na Figura A.1, certificam a formação da fase única com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$. Ainda, nessa mesma figura, nota-se que o acréscimo de Dy^{3+} leva a um aumento gradativo da intensidade do pico $\{111\}$, bem como surgimento e deslocamentos de outros picos na região entre 32 e 35°. As diferenças entre os raios iônicos do Pr^{3+} e Dy^{3+} pode ser a causa dessas mudanças. Os valores dos fatores de tolerância para o caso em que $x = 0$ e $x = 1$ sugerem que para concentrações intermediárias desses dopantes também tenhamos valores intermediários de t . De fato, como poderá ser observado mais adiante na Tabela A.1, a inserção de Dy^{3+} que possui um raio iônico maior reflete em distorções na cela unitária.

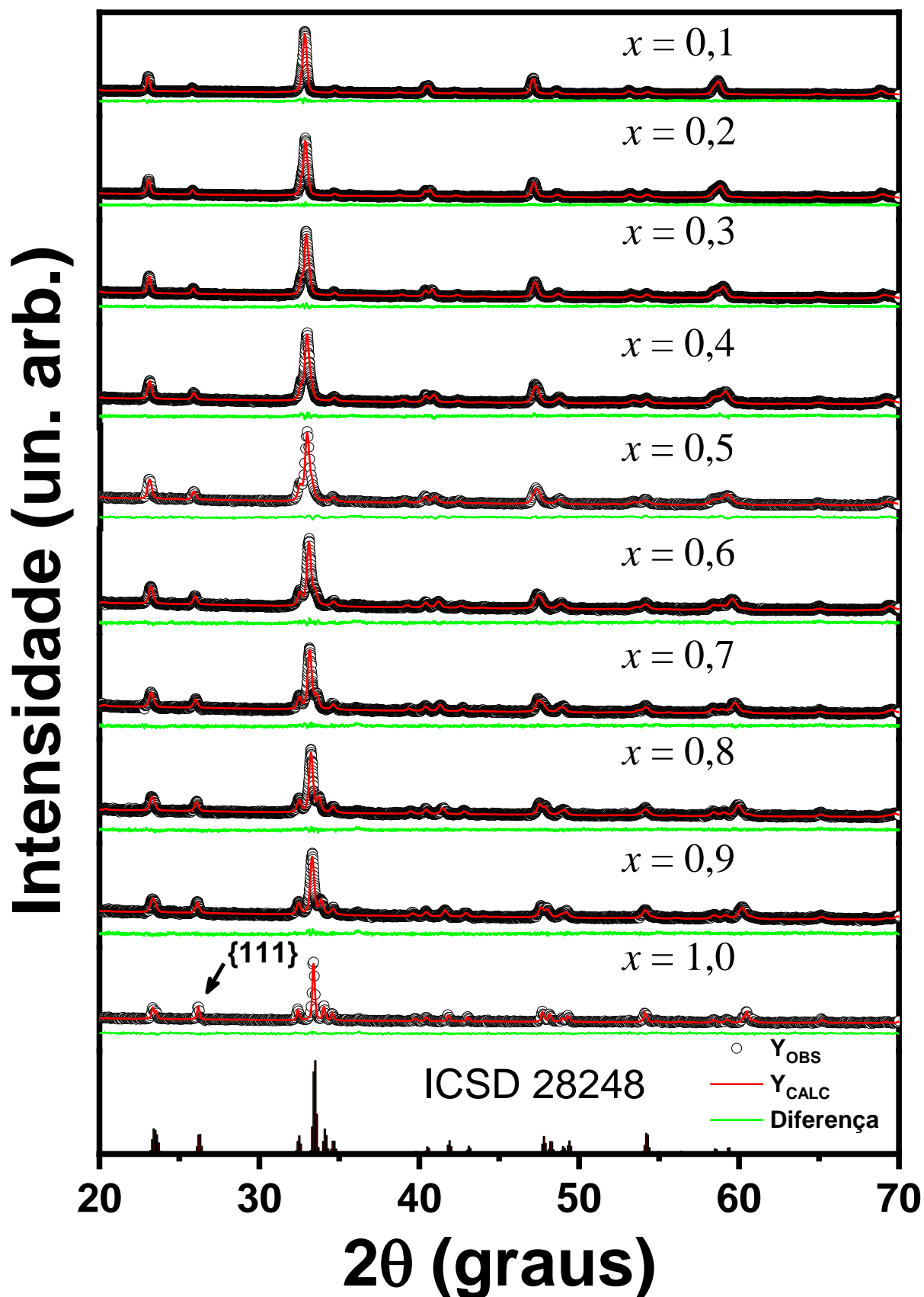


Figura A.1: Padrões de DRX, experimentais (Y_{OBS}), calculados (Y_{CALC}) para o sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ obtidos em temperatura ambiente. A linha sólida verde representa a diferença entre o Y_{OBS} e o Y_{CALC} . As barras verticais representam o padrão de DRX extraído da literatura e usado no refinamento Rietveld (ICSD 28248) [299].

A Tabela A.1 mostra um comparativo de todos os parâmetros extraídos a partir do refinamento Rietveld. Os índices que apontam a confiabilidade do refinamento, a exemplo do S próximo de 1, evidenciam a obtenção de padrões de DRX simulados satisfatórios. A adição de Dy^{3+} leva a um aumento no parâmetro b e uma diminuição nos parâmetros a e c . Consequentemente o volume da cela unitária é reduzido com o aumento de Dy^{3+} . Essas distorções são ocasionadas pelos diferentes valores dos raios iônicos do Dy^{3+} e Pr^{3+} .

Tabela A.1: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para o sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$.

	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å ³)	R_P (%)	R_{WP} (%)	S
	a	b	c				
$x = 0,0$	5,4195(2)	5,4837(2)	7,6910(3)	228,568	3,35	4,50	1,08
$x = 0,1$	5,4371(3)	5,4820(3)	7,7012(5)	229,543	3,55	4,46	1,07
$x = 0,2$	5,4227(4)	5,4837(4)	7,6923(6)	228,742	3,78	4,78	1,22
$x = 0,3$	5,4068(4)	5,4880(4)	7,6781(6)	227,829	3,60	4,52	1,15
$x = 0,4$	5,3934(5)	5,4928(6)	7,6707(9)	227,243	3,73	4,67	1,21
$x = 0,5$	5,3753(8)	5,4968(9)	7,6560(1)	226,211	2,54	3,17	1,20
$x = 0,6$	5,3512(5)	5,5048(6)	7,6348(8)	224,900	3,35	4,24	1,10
$x = 0,7$	5,3338(5)	5,5064(6)	7,6167(8)	223,703	3,47	4,35	1,07
$x = 0,8$	5,3135(5)	5,5121(5)	7,5966(7)	222,493	3,31	4,20	1,07
$x = 0,9$	5,2910(5)	5,5158(5)	7,5777(7)	221,148	3,14	3,97	1,06
$x = 1,0$	5,2665(1)	5,5211(1)	7,5551(1)	219,679	1,29	1,71	1,10

Foram estimados os tamanhos das partículas do sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) usando as informações obtidas com o refinamento Rietveld. Eles foram calculados usando as equações de Scherrer (equação 3.8) e Williamson-Hall (equação 3.12). Os gráficos desta última são exibidos na Figura A.2 juntamente com os ajustes lineares que permitiram extrair os tamanhos e microdeformação das partículas. Todos os resultados obtidos com ambas equações são apresentados na Tabela A.2 e indicam que as partículas estão em sua forma massiva. Os tamanhos variam de 29 a 355 nm para o cálculo estimado com a equação de Scherrer, e de 39 a 94 nm para o estimado com a equação de Williamson-Hall. Todas as microdeformações são positivas indicando que, em todas as amostras, a rede cristalina sofre uma expansão.

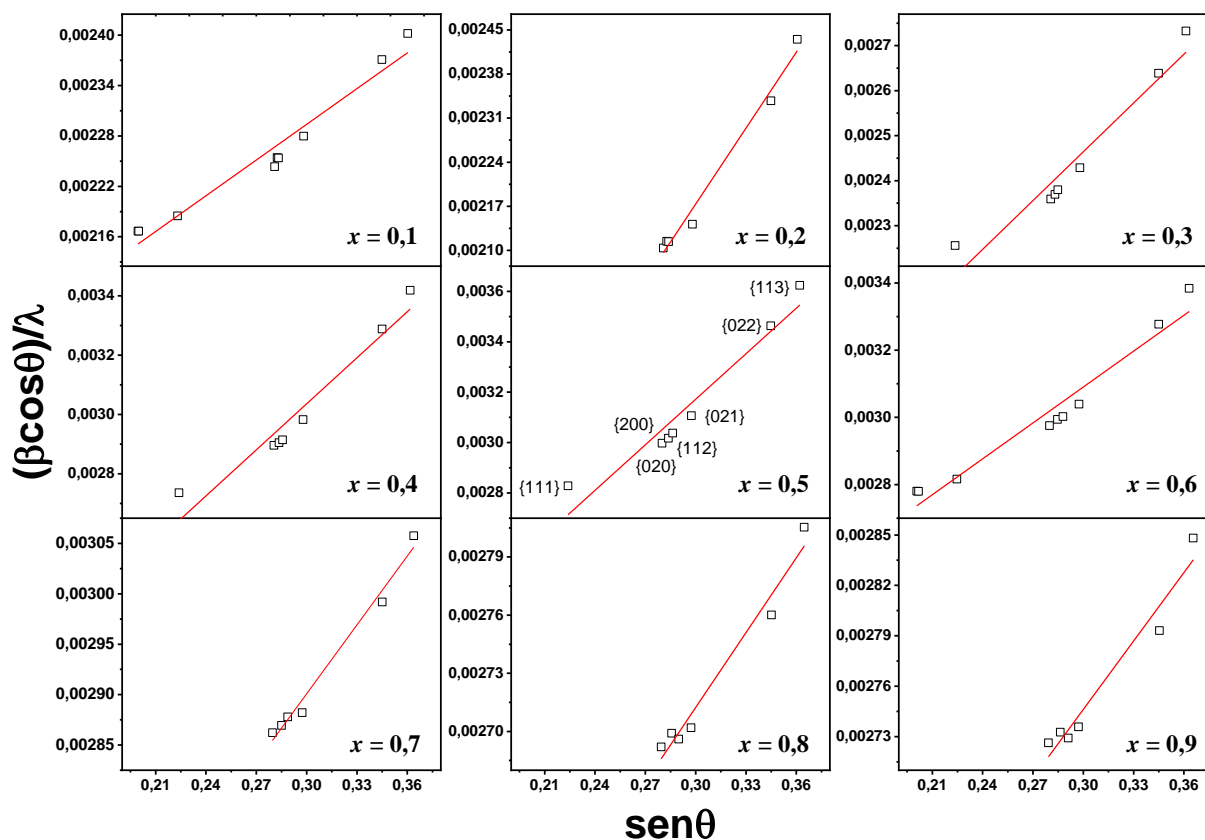


Figura A.2: Gráfico de Williamson-Hall para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado.

Tabela A.2: Tamanho médio das partículas e microdeformação para as amostras do sistema $\text{Dy}_x\text{Pr}_{1-x}\text{CrO}_3$ estimados usando as equações de Scherrer e Williamson-Hall.

	Tamanho da partícula (nm)		$\varepsilon(\%)$
	Scherrer	W-H	
$x = 0,0$	355	92	0,0221
$x = 0,1$	40	49	0,0547
$x = 0,2$	41	94	0,1548
$x = 0,3$	37	66	0,1390
$x = 0,4$	30	61	0,1995
$x = 0,5$	29	66	0,2319
$x = 0,6$	30	45	0,1371
$x = 0,7$	31	41	0,0878
$x = 0,8$	33	39	0,0497
$x = 0,9$	33	39	0,0524
$x = 1,0$	61	82	0,0932

Medidas M vs T nos modos ZFC-FC são exibidas na Figura A.3. A amostra exibe um comportamento característico de um material AFM com uma T_N em aproximadamente 217 K. Os valores negativos de Θ obtidos a partir dos ajustes lineares do inverso da susceptibilidade (ver o detalhe da Figura A.3) confirmam o ordenamento AFM para essa amostra.

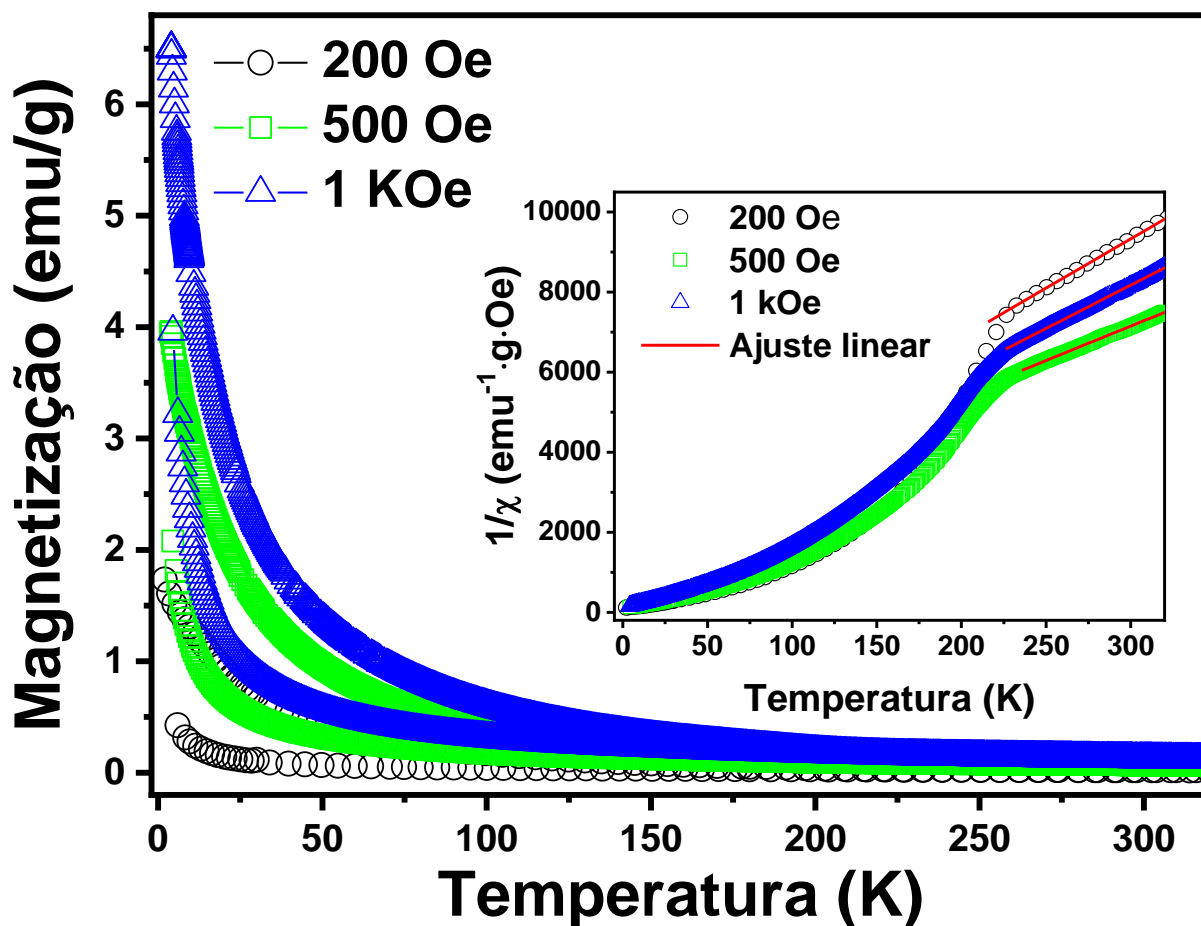


Figura A.3: Curvas de M vs T nos modos ZFC-FC para a amostra com $x = 0,5$ para diferentes valores de campos aplicados. O detalhe mostra as curvas do inverso da susceptibilidade e seus respectivos ajustes lineares na região paramagnética.

Apêndice B – Medidas de DRX realizadas na amostra $\text{Dy}_{0,05}\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ com diferentes temperaturas de calcinação

As dependências de H_{EB} em função da temperatura para o sistema de amostra $\text{Dy}_x\text{Nd}_{1-x}\text{CrO}_3$, revelou que a maior intensidade é observada na amostra com 95% de Nd. Em particular, o comportamento fora da sistemática para essa amostra ainda não é bem compreendido. Contudo, sugerimos que a origem desse comportamento peculiar pode estar associada a efeitos de desordem. Para investiga-los, amostras com 95% de Nd foram calcinadas em temperaturas que variam de 700 a 1200 °C por 6 horas. Dessa forma, poderemos averiguar a influência de um dos aspectos da desordem (o tamanho) para a intensidade do H_{EB} . A Figura B.1 exibe os padrões de DRX experimentais e calculados para essa amostra calcinada em diferentes temperaturas e confirmam a obtenção de fases únicas com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pnma$.

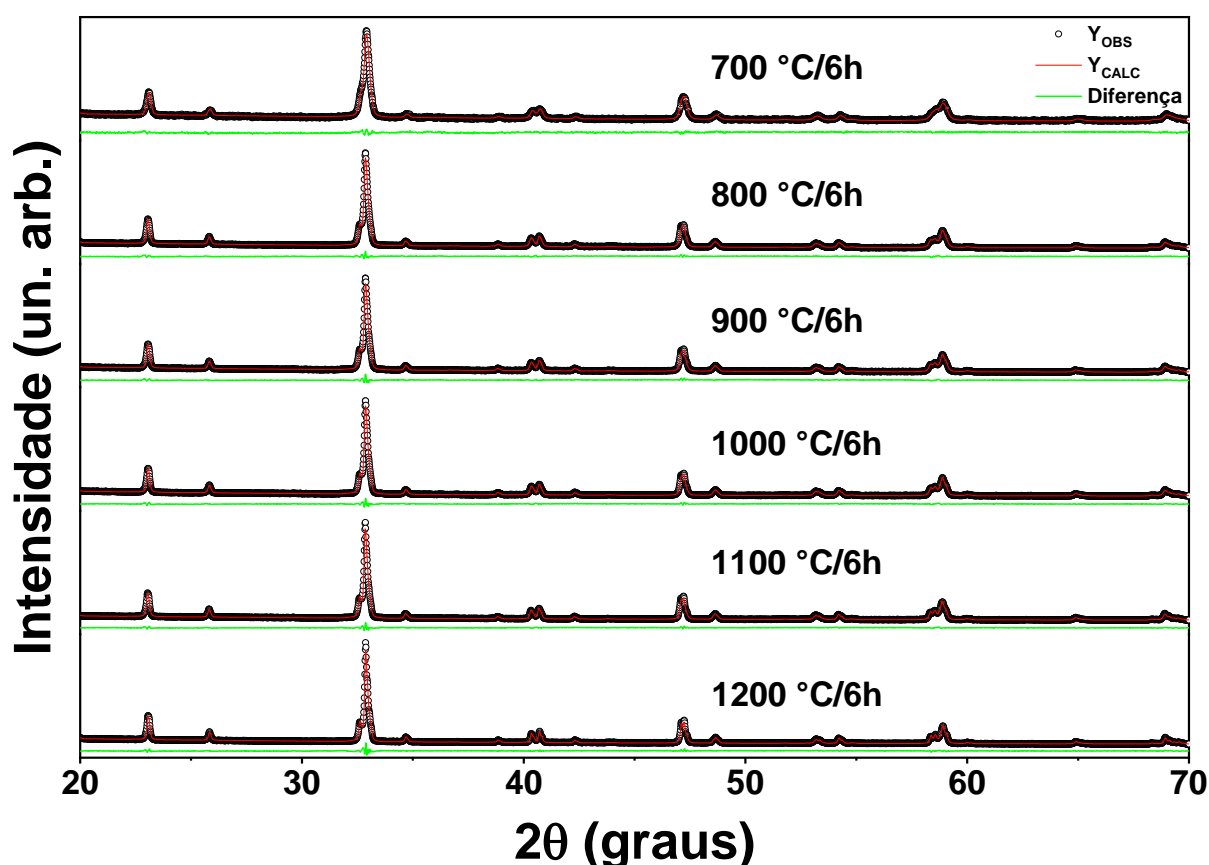


Figura B.1: Padrões de DRX experimentais e calculados para a amostra $\text{Dy}_{0,05}\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ calcinadas em temperaturas que variam de 700 a 1000 °C com incremento de 100 °C.

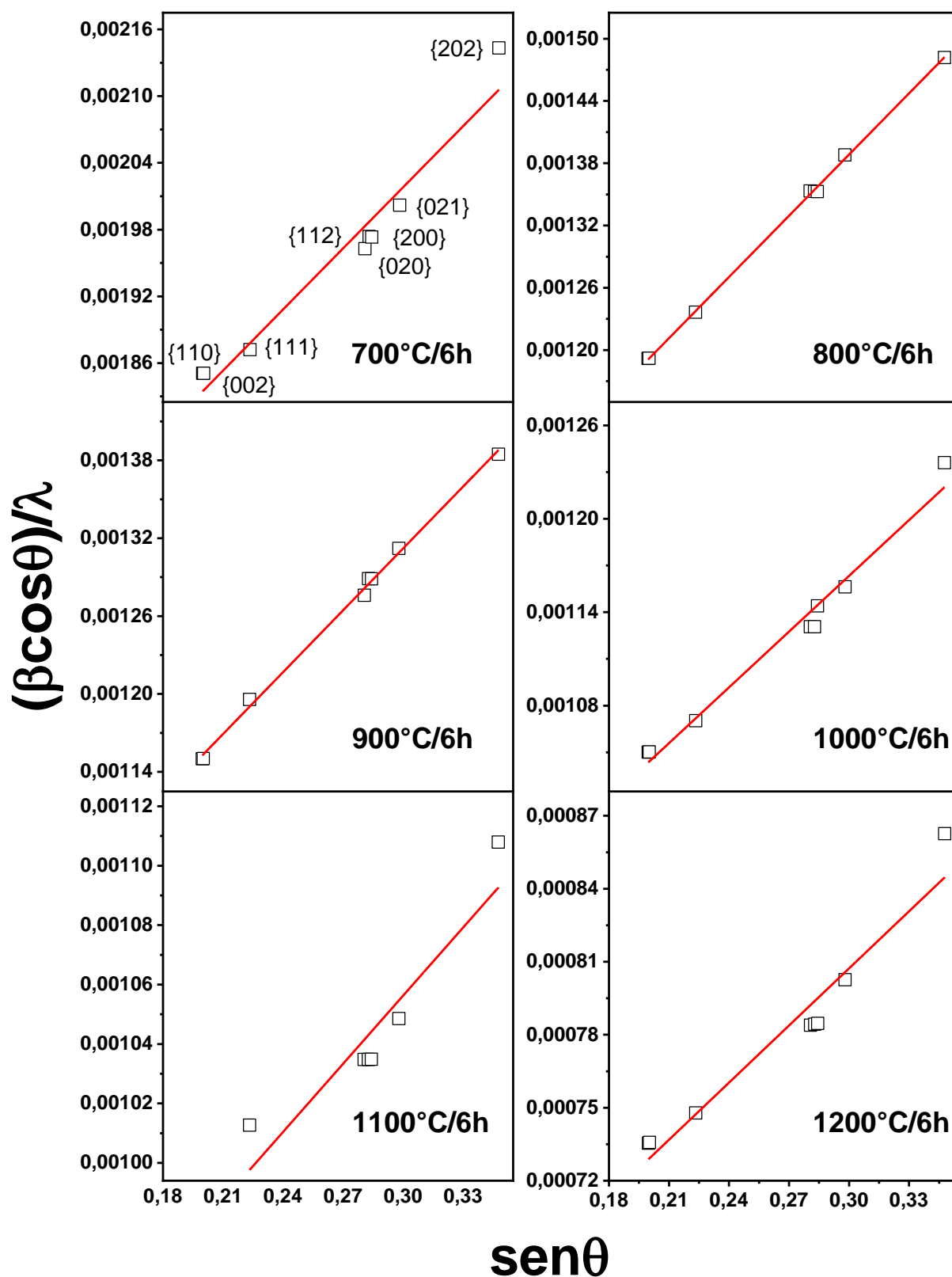


Figura B.2: Gráfico de Williamson-Hall para as amostras de $\text{Dy}_{0.05}\text{Pr}_{0.95}\text{CrO}_3$ calcinadas em diferentes temperaturas. Os símbolos abertos representam a família de planos cristalinos, enquanto a linha sólida vermelha representa o ajuste linear realizado.

A Tabela B.1 exibe os parâmetros extraídos diretamente do refinamento, bem como o tamanho calculado a partir da largura à meia altura dos picos de difração usando a equação de Scherrer (equação 3.8) e equação de Williamson-Hall (equação 3.12). Os fatores de confiança do refinamento Rietveld confirmam a obtenção de padrões simulados confiáveis. As mudanças consecutivas na temperatura de calcinação refletem mudanças muito sutis nos parâmetros de rede. Em contraste, os tamanhos das partículas mostram-se bastante dependentes da temperatura.

Tabela B.1: Informações dos parâmetros estruturais extraídos a partir das medidas de DRX com o refinamento Rietveld para a amostra $\text{Dy}_{0,05}\text{Pr}_{0,95}\text{CrO}_3$, calcinadas em diferentes temperaturas por seis horas.

	Parâmetros de rede (Å)			R_{WP} (%)	S	ϵ (%)	Tamanho (nm)	
	a	b	c				S	W-H
700°C/6h	5,4147(3)	5,4802(4)	7,6842(5)	4,14	1,26	0,0705	57	62
800°C/6h	5,4156(1)	5,4850(1)	7,6883(2)	2,10	1,26	0,0759	101	114
900°C/6h	5,4162(1)	5,4851(1)	7,6888(2)	2,41	1,45	0,0612	120	109
1000°C/6h	5,4164(1)	5,4848(1)	7,6888(1)	2,06	1,26	0,0458	297	114
1100°C/6h	5,4165(1)	5,4848(1)	7,6889(1)	2,14	1,32	0,0294	345	110
1200°C/6h	5,4153(1)	5,4948(1)	7,6877(1)	2,50	1,47	0,0301	402	159

A obtenção dessas amostras com tamanhos distintos mostra-se adequadas para verificar as possíveis mudanças de intensidade do H_{EB} com o tamanho da partícula. Entretanto, imagens de microscopia de varredura ainda necessitam ser realizadas para confirmar os tamanhos das partículas de cada uma das amostras.

A sequência dessa investigação foi prejudicada por indisponibilidade dos equipamentos necessários para realizar as medidas de magnetização e imagens de microscopia.

Apêndice C – Trabalhos realizados durante o período de doutorado

Trabalhos publicados

1. **J.R. Jesus**, F. Garcia, J.G.S. Duque e C.T. Meneses, Study of exchange bias in single-phase $\text{Dy}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CrO}_3$, **J. Alloys Compd.** 779 (2019) 577-581.
2. C.C.S. Barbosa, E.B. Peixoto, A.C.B. Jesus, **J.R. Jesus**, F.A. Fabian, I.M. Costa, J.M.A. Almeida, J.G.S. Duque e C.T. Meneses, Effect of doping in $\text{Ce}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_2$ (TM = Mn, Cr, Co and Fe) nanoparticles obtained by hydrothermal method, **Materials Chemistry and Physics** 225 (2019) 187-191.
3. A. C. B. Jesus, C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, **J. R. Jesus**, J. L. S. Filho, F. A. Fabian, I. M. Costa, J. G. S. Duque e C. T. Meneses, Influence of Ag on the magnetic anisotropy of Fe_3O_4 nanocomposites, **J. Supercond. Nov. Magn.** (2019) 1–7.
4. **J.R. Jesus**, R.J.S. Lima, K.O. Moura, J.G.S. Duque e C.T. Meneses, Anisotropic growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures, **Ceram. Int.** 44 (2018) 3585–3589.

Em preparação e/ou processo de submissão

1. Influence of Magnetic Interaction on Determining Fe_3O_4 Nanoparticles Size.
2. Sign Reversal of Magnetization in $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CrO}_3$.